ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



186. BAND HEFT 2 MÄRZ 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

(Z. physik. Chem. A)

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

W. W. Lepeschkin, Maximaler hydrostatischer Druck im Osmometer bei der Verwendung trockener Kollodiummembran. (Eingegangen am 12. 2. 40.)

A. v. Kiss und *P. Csokán*, Zur Lichtabsorption der Kobaltrhodanidlösungen. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 9. 2. 40.)

Walter Hückel, *Joachim Datow* und *Edmund Simmersbach*, Physikalische Eigenschaften von Pyrazol, Imidazol und 4-Methylimidazol und ihrer Lösungen, besonders in Benzol. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 15. 2. 40.)

H. R. Kruyt und *H. de Bruyn*, Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. VII. Bestimmung des ζ-Potentials auf elektrometrischem Wege. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 24. 2. 40.)

W. Döring und *K. Neumann*, Thermodynamik der Kapillaraktivität an binären Flüssigkeitsgemischen mit gekrümmten Oberflächen. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 2. 40.)

K. Neumann und *W. Döring*, Tröpfchenbildung in übersättigten Dampfgemischen zweier vollständig mischbaren Flüssigkeiten. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 2. 40.)

Ernst Cohen und *J. J. A. Blekkingh jr.*, Der Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Löslichkeit kristallisierter Stoffe. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 2. 40.)

Die Photosynthese brauner Zellen im Zusammenwirken von Chlorophyll und Carotinoiden.

Von

C. Montfort.

(Mitteilung aus dem Botanischen Institut der Universität Halle-Wittenberg und dem Institut für Meereskunde der Universität Kiel.)

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 15. 12. 39.)

Die Abhandlung erörtert im allgemeinen Teil einige photochemische Fragen der neueren Assimilationsphysiologie, aus denen sich das Problem der Mitwirkung der gelben Blattfarbstoffe am Assimilationsvorgang für die Beurteilung der Funktionstypen als vordringlich herausstellt. Zur Klärung dieses Problems werden im experimentellen Teil zunächst vergleichende Farbstoffanalysen an gelbbraunen Diatomeen und an Braunalgen vorgeführt und für die Bestimmung des Anteils der gelben Farbstoffe am Energiegewinn des Gesamtpigmentes ausgewertet.

Die in rotem und blauem Licht gleicher Energie erreichten photosynthetischen Leistungen von Pflanzen, deren Plastiden nur Chlorophyll *a* und Carotinoide besitzen, werden in neuen Versuchen mit der Lichtabsorption verglichen und dienen zur Beurteilung des relativen Nutzeffektes in lang- und kurzwelliger Strahlung. Es wird gezeigt, daß braune Zellen in ausgesprochenem Gegensatz zu grünen Zellen blaues Licht erheblich besser ausnutzen als man bisher für möglich hielt und nach der Quantentheorie nach Maßgabe der Chlorophyllabsorption annehmen müßte. Die Abweichung von der quantentheoretischen Gesetzmäßigkeit ist bei Beziehung der Leistungen im blauen Licht auf die reine Chlorophyllabsorption so groß, daß sie zu dem Schluß zwingt, nur ein Zusammenwirken von Chlorophyll und Carotinoiden vermag die hohe Ausnutzung des kurzwelligen Lichtes zu erklären.

Bestimmte Carotinoide, insbesondere das schon im Grün und Grünblau stark absorbierende und hoch oxydierte Fucoxanthin, sind als Assimilationspigmente zu werten. Die Mechanik des Zusammenwirkens der grünen und gelben Komponenten ist noch völlig ungeklärt.

Allgemeiner Teil.

Photochemische Fragen der neueren Assimilationsphysiologie.

Drei Problemgruppen sind es, die von der neueren Assimilationsforschung nachdrücklich behandelt werden und die den Biologen wie den physikalischen Chemiker, der an der Klarstellung des physiologischen Grundphänomens der Pflanze mitwirkt, gleichermaßen fesseln:

1. Der Verlauf der Assimilationskurve in energiegleichen Spektralbezirken verschiedener Wellenlänge, und die Prägung dieser Kurven durch die optische Ausrüstung der plasmatischen Farbstoffträger.

2. Die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und physiologischer Leistung chlorophyllhaltiger Zellen und die Frage nach der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

3. Die Frage nach der Mitwirkung gelber Blattfarbstoffe an den Vorgängen der Photosynthese. Dabei ist es im Hinblick auf die ablehnende Haltung der heutigen Lehrmeinung für die grundsätzliche Beantwortung der Frage zunächst gleichgültig, ob eine Beteiligung ausschließlich photochemischer Art ist, d. h. ob die Carotinoide nur durch die von ihnen eingebrachte Lichtenergie am Gesamtvorgang teilnehmen, oder ob ihre Funktion außerdem (oder gar überwiegend?), etwa im Redoxsystem, rein chemischer Natur sei.

Zu diesen Fragen soll kurz Stellung genommen werden.

Zu 1. Die alte Streitfrage, welche Höhe das im kurzwelligen Bereich der sichtbaren Strahlung auftretende 2. Maximum der CO_2-Assimilation erreichen könne, ist durch Kniep und Minder[1]) für grüne Wasserpflanzen und damit für den Grüntypus überhaupt dahin entschieden worden, daß es annähernd das gleiche Ausmaß besitzt wie das 1. Maximum im Rot bei 665 bis 685 mμ (Rot : Blau = 100 : 90)[2]). Für die mit Chromoproteiden als „Nebenpigmenten" ausgerüsteten Zellen der Rotalgen kam schon Engelmann[3]) zu dem Ergebnis, daß sie im grünen Licht, d. h. der Komplementärfarbe zu dem roten Phycoerythrin, maximal arbeiten. Eine Nachprüfung durch Montfort[4]) und Schmidt[5]) bestätigte die älteren Erfahrungen.

Für die gelbbraunen Algenzellen, deren Färbung in einer noch nicht genau bekannten Weise mit der Anwesenheit des hochoxydierten Carotinoids Fucoxanthin zusammenhängt, kamen Montfort und Schmidt zu der Ansicht, daß ihre Leistungen im Blau wesentlich höher liegen als im energiegleichen Rot, und wir werden später sehen, daß die neuen Versuche von Gabrielsen und Steemann-Nielsen[6]) sowie Mothes und Mitarbeiter[7]) diese Anschauung durchaus rechtfertigen.

---

[1]) Kniep und Minder, Z. Bot. **1** (1909). [2]) Wegen grüner Landpflanzen siehe Gabrielsen, Planta **23** (1935). [3]) Engelmann, Bot. Z. **41** (1883); **42** (1884). [4]) Montfort, Jb. Bot. **83** (1936). [5]) Schmidt, Jb. Bot. **85** (1937). [6]) Gabrielsen und Steemann-Nielsen, Cons. perm. Rapp. et Proc.-Verb. **108** (1938). [7]) Mothes, Baatz und Sagromsky, Planta **30** (1939).

Es ergibt sich also, daß wir schon nach der Gestalt der Assimilationskurve in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes, also noch ganz außerhalb der Frage des Nutzeffektes, drei verschiedene Funktionstypen unterscheiden müssen:

I. Grüne Zellen mit zwei annähernd gleich hohen Maximis im Rot und im Blau, getrennt durch ein ausgeprägtes, wenn auch nicht allzu tiefes Minimum im Grün.

II. Braune Zellen mit annähernd gleichmäßigem Anstieg der Kurve vom 1. Maximum im Rot über Grün zum erhöhten Hauptmaximum im Blau.

III. Rote Zellen mit einem ersten (schwachen) Maximum im Rot, einem zweiten (Haupt-)Maximum im Grün und einem dritten (mittleren) Maximum im Blau.

Verschiedene Pflanzenphysiologen sind augenblicklich damit beschäftigt, mit verbesserten Methoden die Höhe dieser Maxima im kurzwelligen Licht festzustellen und bei verschiedenen biochemischen Typen des Farbstoffapparates vergleichend zu prüfen.

Zu 2. Grundlage aller neueren Erörterungen ist die Prüfung der photosynthetischen Leistung und des Nutzeffektes der absorbierten Strahlung bei der einzelligen Grünalge Chlorella durch Warburg und Negelein[1]). Der relative Nutzeffekt $U/E \cdot 100$ (U = Assimilationsleistung; E = absorbierte Strahlung) sinkt von Rot nach Blau im Verhältnis der Wellenlänge. Die Zellen arbeiten also im Sinne der quantentheoretischen Forderung und nicht anders, als wenn etwa die a-biologische O_2-Übertragung mittels Chlorophyll auf einen Acceptor studiert wird[2]). Immerhin betonen Warburg und Negelein bei der Assimilation ihrer Chlorellen Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit, die in blauem Licht zu dem Schluß führen, daß an der Photosynthese nicht nur das Chlorophyll, sondern auch gelbe Komponenten beteiligt seien. Wurmser[3]) und Henri[4]) bestreiten energisch eine Gültigkeit quantentheoretischer Beziehungen. Sie lehnen eine solche sogar schon für den Übergang von Rot nach Grün ab. Warburg[5]) erkennt jedoch aus grundsätzlichen Erwägungen heraus ihre Einwände nicht an, ohne freilich im einzelnen der Kritik der französischer Forscher wirksam zu begegnen.

---

[1]) Warburg und Negelein, Z. physik. Chem. **106** (1923). [2]) Gaffron, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927). [3]) Wurmser, J. Physique Radium **7** (1926). Oxydations et reductions. Paris 1930. [4]) Henri, Naturwiss. **14** (1926). [5]) Warburg, Naturwiss. **14** (1926).

Gegenüber Warburg und Negelein und damit der herrschenden Lehrmeinung, die in der Pflanzenphysiologie besonders von Kostytschew[1]) und neuerdings nachdrücklich von Bünning[2]) vertreten wird, betonen Montfort[3]) und Seybold[4]) die Möglichkeit des Ablaufes lichtphysiologischer Vorgänge, die nicht den Gesetzen der Quantentheorie zu folgen brauchen. Sie sprechen von „spezifischen" Wirkungen bestimmter Spektralbereiche. Diese Fragen stehen sowohl für Lichtwirkungen im Bereich der Keimungsphysiologie wie für solche der Assimilationsphysiologie zur Diskussion. Eine Vertiefung der experimentellen Grundlagen dürfte in beiden Fällen fruchtbarer sein als theoretische Erwägungen.

Neuerdings nimmt Noddack[5]) zu einigen dieser Fragen Stellung und macht auf Unsicherheiten in der Berechnung der photochemischen Ausbeute bei Warburg und Negelein aufmerksam, die in der zu großen Dichtigkeit ihrer Algensuspensionen und der damit erzeugten relativ zu hohen und stark schwankenden Atmung gegeben seien[6]). Die Annahme Noddacks, daß der Quantenbedarf und damit der Mechanismus der Assimilation in allen Spektralgebieten derselbe sei, erscheint mir allerdings gerade bei chlorophyll *b*-freien Zellen, die mit einem hochoxydierten Carotinoid ausgerüstet sind, zum mindesten für den Bereich der kombinierten Absorption der grünen und gelben Pigmente — die Noddack in der zweiten Abhandlung absichtlich außer acht läßt — keineswegs zwingend.

Zu 3. Obwohl Warburg und Negelein schon bei grünen Zellen den Punkt aufdeckten, der die Bedeutung der gelben Blattfarbstoffe kundgab, verfolgten sie diese Spur nicht weiter, sie glaubten vielmehr, sie im Sinne einer einfacheren rechnerischen Erfassung der Ausbeute übersehen zu dürfen[7]). Maßgebend für die heutige Lehrmeinung, daß nur die Chlorophylle, nicht aber ihre ständigen gelben Begleiter an dem Vorgang der Photosynthese beteiligt seien, wurden die Versuche von Willstätter und Stoll[8]). Sie bestrahlten chlorophyllarme gelbe Blätter, die ebensogut arbeiteten wie rein grüne, mit starkem Lampenlicht und studierten die Leistungen mit und ohne

---

[1]) Kostytschew, Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. Berlin 1926. [2]) Bünning, Fortschr. Bot. 6 (1936). [3]) Montfort, Jb. Bot. 84 (1937). [4]) Seybold, Jb. Bot. 82 (1936). [5]) Noddack, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939). [6]) Noddack und Eichhoff, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939). [7]) Warburg, Katalytische Wirkungen der lebendigen Substanz. Berlin 1928. S. 463. [8]) Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918.

Vorschaltung eines Kaliumbichromatfilters. Die Ausschaltung der von den Carotinoiden absorbierten Strahlen bewirkte nicht die geringste Depression der Photosynthese. WILLSTÄTTER und STOLL kommen daher zu folgendem in der Pflanzenphysiologie fast 20 Jahre lang als entscheidend angesehenen Schluß: „Es läßt sich an diesem Material, in welchem die Carotinoide überwiegen, am besten zeigen, daß die gelben Pigmente keinen unmittelbaren Einfluß auf den Assimilationsprozeß besitzen, und es ist überhaupt noch kein Einfluß derselben auf die Lebensvorgänge nachgewiesen worden.“[1]) An einer anderen Stelle wird diese Ansicht etwas abgeschwächt: „Es sind die Carotinoide nicht an der Assimilation mitbeteiligt oder wenigstens nicht mit ihren Farbstoffeigenschaften; die Ausschaltung der von ihnen absorbierten Lichtstrahlen bewirkt bei den für den Versuch besonders geeigneten Objekten keine Änderung der Assimilation.“[2])

Sehr bezeichnend für diese Auswirkung der Autorität der verdienten Assimilationsforscher ist die Tatsache, daß einer der bekanntesten Carotinoidforscher, ZECHMEISTER, in einem Aufsatz im 60. Band der Chemikerzeitung unter dem Titel „Die Carotinoide und ihre physiologische Bedeutung“ noch 1936 zu folgendem Ergebnis kommt: „Die Rolle der Carotinoide im Pflanzenkörper muß bedeutend sein, sie ist aber noch unklar. Es scheint festzustehen, daß diese Farbstoffklasse weder bei der Atmung noch bei der Assimilation unmittelbar mitwirkt, man hat daher die Lösung des Problems anderswo zu suchen. Nach VIRTANEN steigt die gesamte Polyenmenge in der Erbsenpflanze bis zur Blütezeit rasch an, um dann wieder allmählich zu sinken. Ferner fällt auf, daß die pflanzlichen Sexualorgane (wie auch manche tierische) verhältnismäßig reich an Carotinoiden und lebhaft gefärbt sind, so daß auf dem Gebiete des Wachstums und der Fortpflanzung vielleicht noch wichtige Entdeckungen bevorstehen.“

Soweit die Carotinoidforschung auch eine Physiologie der Wirkungen der gelben Farbstoffe in der Pflanze ist, lief sie also Gefahr, von ihrem allerengsten Bereich, der Photosynthese, wo sie doch wegen der allgemein angetroffenen Verkoppelung der grünen mit den gelben Pigmenten biochemisch ein besonders gut vorbereitetes und physiologisch viel versprechendes Betätigungsfeld vor sich hatte, auf ein Nebengleis des Stoffwechsels oder auf (freilich in anderer Hinsicht sehr wichtige) Fragen der Entwicklungsphysiologie verschoben zu werden.

Nun hat aber eine eingehende theoretische und experimentelle Analyse der Beweiskraft der Versuche von WILLSTÄTTER und STOLL, die ich kürzlich vorgelegt habe[3]), zu dem Ergebnis geführt, daß die weitreichenden Folgerungen, die die beiden Chemiker aus ihren Versuchen an Aurea-Blättern von Laubbäumen zogen, der Kritik nicht

---

[1]) WILLSTÄTTER und STOLL, loc. cit., S. 113. [2]) WILLSTÄTTER und STOLL, loc. cit., S. 114. [3]) MONTFORT, Jb. Bot. 83 (1936).

standhalten. Damit war der Weg frei für die Inangriffnahme des Problems der gelben Blattfarbstoffe. Aus Gründen, die mit dem Fehlen von Chlorophyll *b* (das sonst im Blaugrün schon stark absorbiert) und der Anwesenheit eines schon im Grünblau stark absorbierenden Carotinoides zusammenhängen, haben dann Montfort[1]) und Schmidt[2]) die Frage der Mitwirkung der Carotinoide am Assimilationsvorgang bei Braunalgen untersucht.

Noch vor 2 Jahren schien es so, als käme den braunen Zellen für die Erfassung der Carotinoidwirkungen deswegen eine besondere Bedeutung zu, weil hier die gelben Farbstoffe nach den früheren Angaben von Willstätter und Stoll[3]) mengenmäßig einen viel größeren Anteil an dem Gesamtpigment besitzen sollten als grüne Zellen (molekulares Verhältnis $Q\,\frac{\text{Chlorophyll}}{\text{Carotinoide}} = 1$ gegenüber 2·5 bis 3 bei grünen Zellen!). Diese Angaben haben sich freilich bei einer Prüfung Helgoländer Meeresalgen durch Seybold und Egle[4]) als falsch herausgestellt. Die Braunalgen besitzen trotz der Anwesenheit eines den grünen Zellen fehlenden Carotinoids (Fucoxanthin) das gleiche Verhältnis der grünen zu den gelben Pigmenten, wie es von grünen Zellen bekannt ist. Damit bekam die Sachlage anscheinend ein ganz neues Gesicht, und es entstand die Frage, ob die von Montfort[5]) auf der früheren Grundlage gezogenen Schlüsse über die Sonderstellung der Fucoxanthinalgen noch zu Recht beständen.

Allein trotz jener wichtigen von Seybold und Egle vorgenommenen Korrektur sind die Voraussetzungen für die erwähnte Schlüsselstellung der braunen Zellen keineswegs hinfällig geworden. Es war nötig, darauf hinzuweisen, daß es für die photochemischen Fragen im Bereich der CO_2-Assimilation nicht auf die chemischen Mengen (der Stoffe), vielmehr auf die optischen Mengen (der eingefangenen Energie) ankommt[1]). Nach wie vor muß den braunen Zellen der Phäophyceen, Diatomeen und Peridineen für die Beurteilung der photochemischen Wirkung, d. h. für den relativen Nutzeffekt der absorbierten kurzwelligen Strahlung, die nur von Chlorophyll a + Carotinoiden eingefangen sein kann, jene Schlüsselstellung zuerkannt werden.

---

[1]) Montfort, Kieler Meeresforschungen **2** (1938). [2]) Schmidt, Jb. Bot. **85** (1937). [3]) Willstätter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. [4]) Seybold und Egle, Jb. Bot. **86** (1938). [5]) Montfort, Jb. Bot. **83** (1936).

So wollen wir im experimentellen Teil auf Grund neuer Farbstoffanalysen zunächst an die Rolle der Carotinoide als Energielieferanten im Bereich der kombinierten Absorption von Chlorophyll + Carotinoiden herangehen. Sodann wird der Versuch unternommen, die teils von fremder Seite (an Diatomeen), teils in eigenen Experimenten (an Grün- und Braunalgen) erfaßten photosynthetischen Leistungen mit der Lichtabsorption ihrer Farbstoffträger ins Verhältnis zu setzen. Schließlich soll die Verknüpfung der physikalischen Lichtfangeinrichtung mit der physiologischen Lichtausnutzung zu einer vergleichenden Beurteilung des relativen photochemischen Nutzeffektes lang- und kurzwelliger Strahlung bei dem braunen gegenüber dem grünen Funktionstypus führen.

Experimenteller Teil.

I. Vergleichende Farbstoffanalysen an Braunalgen und Diatomeen. Methodische Bemerkungen.

Das frische Material wird nach Zerstörung der Chlorophyllase mit Methanol extrahiert und in zwei Arbeitsgängen nach dem von Zechmeister[1]), Winterstein[2]), Spohn[3]), Seybold und Egle[4]) ausgearbeiteten Verfahren chromatographisch analysiert. Von den flächigen Geweben werden jeweils 32 cm^2 verwendet. Die Eluate der Chromatogramme (Gesamtpigment, Chlorophylle, Xanthophylle und Fucoxanthin in Methanol, Carotin in Benzin gelöst; 100 cm^3) werden spektrophotometrisch im Pulfrich-Photometer von Zeiß ausgemessen. Schichtdicke: 3 cm. Bezüglich der Einzelheiten der chromatographischen Analyse sei auf Seybold und Egle[5]) verwiesen.

1. Biochemische und optische Besonderheiten des Farbstoffgemisches grüner und brauner Assimilationsgewebe[6]).

Da in den später zu schildernden Assimilationsversuchen sowohl grüne wie braune Gewebe verwendet werden und in ihren Leistungen als Repräsentanten nicht nur zweier biochemischer Typen, sondern zugleich zweier Funktionstypen des Assimilationsapparates erscheinen, sollen hier je eine dünnflächige Grünalge (Ulva lactuca) und eine ähnlich organisierte Braunalge (Phyllitis fascia) einander gegenübergestellt werden.

---

[1]) Zechmeister, Die chromatographische Adsorptionsmethode. Wien 1937.
[2]) Winterstein, Kleins Handbuch der Pflanzenanalyse, VI, 2. Berlin 1933.
[3]) Spohn, Planta **23** (1935). [4]) Seybold und Egle, Planta **26** (1937).
[5]) Seybold und Egle, Planta **29** (1938). [6]) Es werden hier neue Versuche vom Sommer 1938 vorgelegt, durch welche die früher behandelten erweitert und bezüglich der chromatographischen Trennung der Farbstoffe im Anschluß an die Methodik der Heidelberger Schule verbessert werden.

standhalten. Damit war der Weg frei für die Inangriffnahme des Problems der gelben Blattfarbstoffe. Aus Gründen, die mit dem Fehlen von Chlorophyll *b* (das sonst im Blaugrün schon stark absorbiert) und der Anwesenheit eines schon im Grünblau stark absorbierenden Carotinoides zusammenhängen, haben dann MONTFORT[1]) und SCHMIDT[2]) die Frage der Mitwirkung der Carotinoide am Assimilationsvorgang bei Braunalgen untersucht.

Noch vor 2 Jahren schien es so, als käme den braunen Zellen für die Erfassung der Carotinoidwirkungen deswegen eine besondere Bedeutung zu, weil hier die gelben Farbstoffe nach den früheren Angaben von WILLSTÄTTER und STOLL[3]) mengenmäßig einen viel größeren Anteil an dem Gesamtpigment besitzen sollten als grüne Zellen (molekulares Verhältnis $Q \frac{\text{Chlorophyll}}{\text{Carotinoide}} = 1$ gegenüber 2·5 bis 3 bei grünen Zellen!). Diese Angaben haben sich freilich bei einer Prüfung Helgoländer Meeresalgen durch SEYBOLD und EGLE[4]) als falsch herausgestellt. Die Braunalgen besitzen trotz der Anwesenheit eines den grünen Zellen fehlenden Carotinoids (Fucoxanthin) das gleiche Verhältnis der grünen zu den gelben Pigmenten, wie es von grünen Zellen bekannt ist. Damit bekam die Sachlage anscheinend ein ganz neues Gesicht, und es entstand die Frage, ob die von MONTFORT[5]) auf der früheren Grundlage gezogenen Schlüsse über die Sonderstellung der Fucoxanthinalgen noch zu Recht beständen.

Allein trotz jener wichtigen von SEYBOLD und EGLE vorgenommenen Korrektur sind die Voraussetzungen für die erwähnte Schlüsselstellung der braunen Zellen keineswegs hinfällig geworden. Es war nötig, darauf hinzuweisen, daß es für die photochemischen Fragen im Bereich der CO_2-Assimilation nicht auf die chemischen Mengen (der Stoffe), vielmehr auf die optischen Mengen (der eingefangenen Energie) ankommt[1]). Nach wie vor muß den braunen Zellen der Phäophyceen, Diatomeen und Peridineen für die Beurteilung der photochemischen Wirkung, d. h. für den relativen Nutzeffekt der absorbierten kurzwelligen Strahlung, die nur von Chlorophyll a + Carotinoiden eingefangen sein kann, jene Schlüsselstellung zuerkannt werden.

---

[1]) MONTFORT, Kieler Meeresforschungen **2** (1938). [2]) SCHMIDT, Jb. Bot. **85** (1937). [3]) WILLSTÄTTER und STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. [4]) SEYBOLD und EGLE, Jb. Bot. **86** (1938). [5]) MONTFORT, Jb. Bot. **83** (1936).

So wollen wir im experimentellen Teil auf Grund neuer Farbstoffanalysen zunächst an die Rolle der Carotinoide als Energielieferanten im Bereich der kombinierten Absorption von Chlorophyll + Carotinoiden herangehen. Sodann wird der Versuch unternommen, die teils von fremder Seite (an Diatomeen), teils in eigenen Experimenten (an Grün- und Braunalgen) erfaßten photosynthetischen Leistungen mit der Lichtabsorption ihrer Farbstoffträger ins Verhältnis zu setzen. Schließlich soll die Verknüpfung der physikalischen Lichtfangeinrichtung mit der physiologischen Lichtausnutzung zu einer vergleichenden Beurteilung des relativen photochemischen Nutzeffektes lang- und kurzwelliger Strahlung bei dem braunen gegenüber dem grünen Funktionstypus führen.

Experimenteller Teil.

I. Vergleichende Farbstoffanalysen an Braunalgen und Diatomeen. Methodische Bemerkungen.

Das frische Material wird nach Zerstörung der Chlorophyllase mit Methanol extrahiert und in zwei Arbeitsgängen nach dem von Zechmeister[1]), Winterstein[2]), Spohn[3]), Seybold und Egle[4]) ausgearbeiteten Verfahren chromatographisch analysiert. Von den flächigen Geweben werden jeweils 32 cm^2 verwendet. Die Eluate der Chromatogramme (Gesamtpigment, Chlorophylle, Xanthophylle und Fucoxanthin in Methanol, Carotin in Benzin gelöst; 100 cm^3) werden spektrophotometrisch im Pulfrich-Photometer von Zeiß ausgemessen. Schichtdicke: 3 cm. Bezüglich der Einzelheiten der chromatographischen Analyse sei auf Seybold und Egle[5]) verwiesen.

1. Biochemische und optische Besonderheiten des Farbstoffgemisches grüner und brauner Assimilationsgewebe[6]).

Da in den später zu schildernden Assimilationsversuchen sowohl grüne wie braune Gewebe verwendet werden und in ihren Leistungen als Repräsentanten nicht nur zweier biochemischer Typen, sondern zugleich zweier Funktionstypen des Assimilationsapparates erscheinen, sollen hier je eine dünnflächige Grünalge (Ulva lactuca) und eine ähnlich organisierte Braunalge (Phyllitis fascia) einander gegenübergestellt werden.

---

[1]) Zechmeister, Die chromatographische Adsorptionsmethode. Wien 1937.
[2]) Winterstein, Kleins Handbuch der Pflanzenanalyse, VI, 2. Berlin 1933.
[3]) Spohn, Planta **23** (1935). [4]) Seybold und Egle, Planta **26** (1937).
[5]) Seybold und Egle, Planta **29** (1938). [6]) Es werden hier neue Versuche vom Sommer 1938 vorgelegt, durch welche die früher behandelten erweitert und bezüglich der chromatographischen Trennung der Farbstoffe im Anschluß an die Methodik der Heidelberger Schule verbessert werden.

Der Vergleich deckt folgende Kennzeichen auf:

1. Beide Vegetationskörper entwickeln in der Flächeneinheit, die wir als photochemische Bezugseinheit den Gewichtseinheiten vorziehen, ungefähr gleich viel Chlorophyll (nach den Extinktionswerten bei Filter S 61 verhalten sich die Chlorophyllmengen wie 100 [Ulva] : 90 [Phyllitis]).

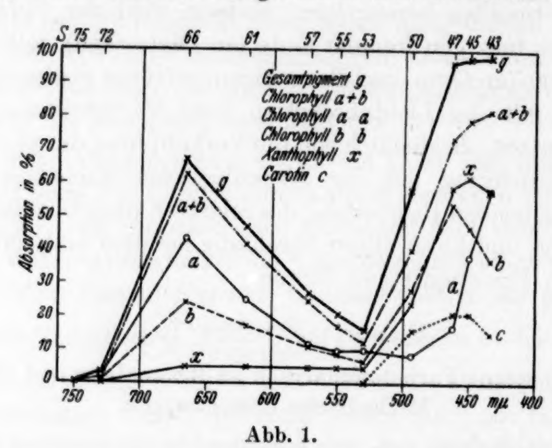


Abb. 1.

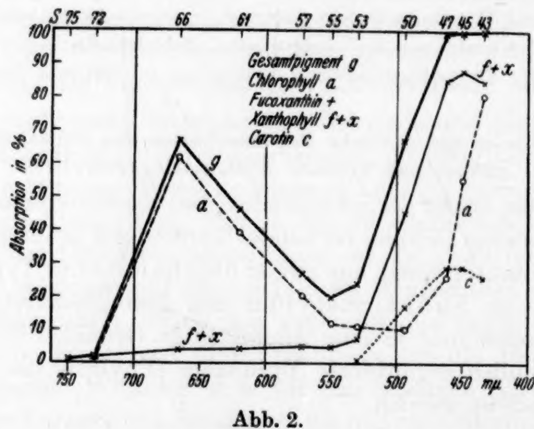


Abb. 2.

2. Die Braunalge besitzt ausschließlich Chlorophyll *a*, das im Blaugrün und langwelligen Blau ein Absorptionsminimum aufweist.

3. Die Plastiden der Grünalge enthalten viel weniger Chlorophyll *a*, doch gleichen sie dieses Defizit durch entsprechende Entwicklung der Komponente *b* aus.

4. Als Folge dieses Unterschiedes in der biochemischen Ausrüstung ergeben sich für die Lichtabsorption im kurzwelligen Bereich Besonderheiten. Bei dem Extrakt aus grünen Zellen wird der Verlauf der Gesamtabsorption des Pigmentgemisches ab 530 mμ weitgehend durch das Chlorophyll allein bestimmt, da schon die zusätzliche Komponente *b* den Bereich der relativen „optischen Leere“ von Chlorophyll *a* teilweise ausfüllt.

5. In ausgesprochenem Gegensatz hierzu wird der Verlauf der Gesamtabsorption der Farbstoffe beim braunen Gewebe zwischen 530 und 470 mμ, also im tiefen Grün, Blaugrün und Hellblau fast ausschließlich durch die Carotinoide, in Sonderheit durch das Fucoxanthin bestimmt. Der in diesem Bereich durch Lichtabsorption erlangte Energiegewinn wird also bei braunen Zellen überwiegend von den gelben Farbstoffen eingebracht.

6. Obwohl bei den braunen Geweben auf der einen Seite das Chlorophyll *b* fehlt und auf der anderen Seite die Absorption der Carotinoide gegenüber dem grünen Vergleichspartner deutlich gesteigert ist, wird jedoch das Mengenverhältnis der grünen zu den gelben Komponenten nur unwesentlich verschoben. Das hängt, wie die jüngsten Messungen von SEYBOLD und EGLE[1]) an Helgoländer Meeresalgen zeigen, damit zusammen, daß eine Fucoxanthinlösung doppelt so stark „färbt“ wie eine gleich starke Xanthophyllösung. Die Summe der oxydierten Carotinoide (Fucoxanthin + Xanthophylle im engeren Sinn) bleibt also bei braunen Zellen im allgemeinen die gleiche wie im Fall der grünen Zellen.

Ein Vergleich der Abb. 2 und 3 zeigt keine wesentlichen Unterschiede. In beiden Fällen handelt es sich um chlorophyll *b*-freie und verhältnismäßig chlorophyllarme Gewebe. Von anderem, etwas blasser braungefärbtem Material von Phyllitis erhielt ich Werte, die sowohl im Gesamtpigment wie in den einzelnen Komponenten weitgehend mit denen eines gelbgrünen extremen Sonnen-Fucus vesiculosus übereinstimmten. Ich betone das, weil dieser biochemischen Gleichwertigkeit in funktioneller Hinsicht die allergrößte Gegensätzlichkeit entspricht. Wir werden später sehen, daß aus dem biochemischen und optischen Verhalten allein kein allgemein zwingender Schluß auf die Zugehörigkeit zu einem photosynthetischen Leistungstypus abgeleitet werden kann.

Stellen wir nun dem hellgelbgrünen Sonnentang von der Meeresoberfläche einen intensiv braungelben Tiefentang gegenüber, so springt bei dem Besiedler der blaugrünen Tiefenregion vor allem der große Reichtum an Chlorophyll wie auch an Fucoxanthin in die Augen. Der Unterschied gegenüber einer Starklichtform

---

[1]) SEYBOLD und EGLE, Jb. Bot. **86** (1938).

tritt auch dann zutage, wenn der Vergleich innerhalb der **gleichen Art** (Blasentang) vorgenommen wird und sich somit auf modifikative oder konstitutionelle Oberflächen- und **Tiefenrassen** bezieht[1]). Beim Vergleich zwischen dem Oberflächen-Fucus und der Tiefen-Laminaria fällt auf, daß der Carotingehalt nicht im

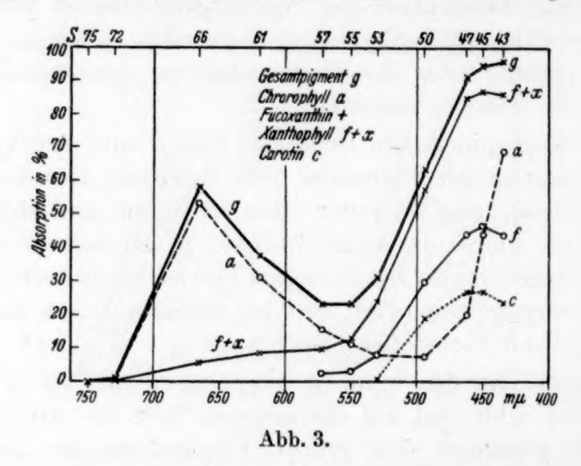


Abb. 3.

gleichen Maß ansteigt wie das Fucoxanthin. Es kennzeichnet besonders Tiefenformen der Laminarien, daß das kurzwellige Tiefenlicht ihres Wuchsortes (bis 35 m Tiefe) die Bildung des schon im Grünblau sehr stark absorbierenden Fucoxanthins

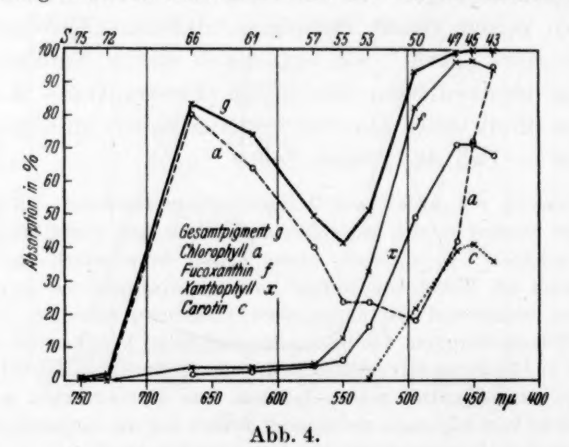


Abb. 4.

fördert, während das Carotin relativ zurücktritt. Bezüglich der **absoluten** Farbstoffmengen und der Werte für Q Chlorophyll/Carotinoide und Q Xanthophyll/Carotin verweise ich vorläufig auf die Messungen von Seybold und Egle[2]). Prüft

[1]) Montfort, Kieler Meeresforschungen **3** (1938). [2]) Seybold und Egle, Jb. Bot. **86** (1938).

man die Wirkung des Lichtfeldes innerhalb der gleichen Art, so stellt sich heraus, daß extremes ökologisches Starklicht an der Meeresoberfläche selbst bei physiologisch „plastischen“ Typen, die sich an die Gegenextreme der Intensitätsabstufungen noch harmonisch anzupassen vermögen[1]), eine erhebliche Herabsetzung des Chlorophylls wie auch der übrigen Farbstoffkomponenten bedingt. Kurzwelliges Tiefenlicht hingegen wirkt im allgemeinen, falls die Exposition nicht in zu großer Tiefe erfolgt, im entgegengesetzten Sinn unter Bevorzugung der Carotinoide. Eine quantitative Auswertung des Materials in dieser Hinsicht ist im Gang.

2. Diatomeen im Vergleich zu Braunalgen.

Genauere Farbstoffanalysen von Kieselalgen fehlten bisher[2]). Das war um so bedauerlicher, als an der Identität ihres sogenannten „Diatomins“ mit dem Fucoxanthin der Braunalgen nach den Angaben von Kylin[3]) nicht mehr zu zweifeln war. Nun haben aber gerade die braunen Kieselalgen des Planktons wegen ihrer häufig optimalen Entwicklung in mittleren Wassertiefen (10 bis 20 m) und wegen der angeblichen großen Armut an Chlorophyll *b*[4]) für die Frage nach der Bedeutung der gelben Blattfarbstoffe bei der Ausnutzung des natürlichen Tiefenlichtes sowie experimentell gebotenen kurzwelligen Lichtes neuerdings eine besondere Rolle zugewiesen bekommen. Es war darum wichtig, ihre Farbstoffausrüstung genauer kennenzulernen.

Die ersten chromatographischen Analysen wurden von uns im Jahre 1937 ausgeführt. Abb. 5 zeigt das Ergebnis einer Analyse mariner Diatomeen von braungelber Farbe aus dem Solgraben des Friedhofes von Artern (Thüringen) vom Juni 1938.

Aus der Petrolätherphase konnte außer Carotin nur Chlorophyll *a* abgetrennt werden. Mit Sicherheit ließen sich nicht einmal die geringsten Spuren von Chlorophyll *b* nachweisen. Eine bei der Chromatographie der ursprünglichen Methanolphase nach Überführung in Petroläther am Calciumcarbonat zu oberst entstandene graugrüne Zone (die auch bei Braunalgen häufig angetroffen wurde), besteht offenbar aus Zersetzungsprodukten. Die spektroskopische und spektrophotometrische Prüfung ergab keinerlei Anhaltspunkte dafür, daß bei den Diatomeen außer Chlorophyll *a*, zwei Fucoxanthinmodifikationen, zwei bis drei verschiedenen Xanthophyllen — die in der Abb. 5 aus ihren besonderen Absorptionskurven als Gesamtxanthophyll *X* mittels der Extinktionswerte zusammengefaßt wurden — und Carotin noch eine andere Farbstoffkomponente vorhanden gewesen wäre.

---

[1]) Montfort, Biochem. Z. **261** (1933); Protoplasma **19** (1933). [2]) Orientierende Beobachtungen an Helgoländer Diatomeen durch Seybold und Egle ergaben das Fehlen von Chlorophyll *b* und das Auftreten zweier Modifikationen von Fucoxanthin neben Carotin und Xanthophyll. Quantitative Messungen wurden nicht ausgeführt. [3]) Kylin, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **166** (1927). [4]) Durch Seybold und Egle 1938 korrigiert; es fand sich überhaupt kein Chlorophyll *b*.

Wiederum tritt das Carotin stark zurück und die Absorptionskurve des Gesamtpigmentes wird von 530 mμ ab bis ins Violett hinein ganz vorwiegend durch den Gehalt an Fucoxanthin + Xanthophyll, mithin durch die Polyenalkohole bestimmt. Auf die absoluten Mengen der Farbstoffe und den Wert für $Q\,\frac{\text{Chlorophyll}}{\text{Carotinoide}}$ einzugehen, liegt unter Hinweis auf den im allgemeinen Teil betonten Gesichtspunkt auch hier kein Anlaß vor. Die Unterschiede gegenüber Laminaria erscheinen gering. Für die Gegenüberstellung der Farbstoffapparate der Diatomeen mit denen entsprechend gefärbter Braunalgen genügt es, darauf hinzuweisen, daß sowohl in biochemischer wie in strahlungsphysikalischer Hinsicht weitgehende Übereinstimmung herrscht. Wir

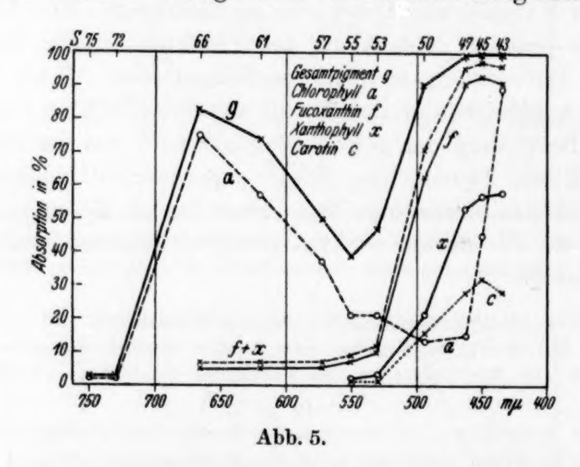


Abb. 5.

können uns daher im folgenden gleich einer Betrachtung der „optischen“ Mengen $\left(Q\ \text{Abs.}\ \frac{\text{Chlorophyll}}{\text{Carotinoide}}\right)$ zuwenden, zumal da eine Prüfung der „chemischen“ Mengen gerade bei Diatomeen mangels einer vergleichbaren Bezugseinheit gegenüber den flächigen Braunalgen und bei der Unsicherheit einer spektrophotometrischen Bestimmung des Fucoxanthins für das molare Verhältnis der Farbstoffmengen unsicher bleibt.

II. Der Anteil der grünen und gelben Pigmente am Energiegewinn in kurzwelligen Strahlen.

Wenn für unsere Frage einer photochemischen Beteiligung der Carotinoide am Assimilationsvorgang die optischen Mengen bedeutsamer erscheinen als die chemischen, dann muß dies sowohl strahlungsphysikalisch wie funktionell besonders bei solchen Geweben stark

zum Ausdruck kommen, deren Plastiden Farbstoffe enthalten, die trotz gänzlichem Mangel an der gelbgrünen Chlorophyllkomponente *b* im Bereich des Absorptionsminimums von Chlorophyll *a*, also schon im Grünblau und Blaugrün, erheblich Energie einbringen. Ein derartiger Lichtfangapparat liegt aber infolge der Ausbildung des Fucoxanthins und seiner optischen Eigenschaften bei Diatomeen und Braunalgen vor.

Schon SEYBOLD[1]) beschäftigte die Frage, in welchem Maß die gelben Komponenten den Energiegewinn des Chlorophylls zu steigern vermögen. Dabei handelte es sich zunächst nur um den Grüntypus des Assimilationsapparates. Auf Grund einer Analyse des Bohnenblattes und der dort in „natürlicher" Konzentration gegebenen Verhältnisse des Farbstoffextraktes kam SEYBOLD zu dem Ergebnis, die Steigerung durch die gelben Pigmente betrage im günstigsten Fall, nämlich in dem Bereich zwischen λ 550 bis 500 mμ, etwa das 1·6fache. In dem Bereich zwischen λ 500 und 450 mμ sank der Wert schon wieder auf 1·3. Das Optimum des Energiegewinns durch die gelben Farbstoffe lag also nicht im Blau, sondern im Grün.

Nun konnte ich aber zeigen[2]), daß dieses Bild sich ganz erheblich verändert, sobald man von braunen Zellen (Fucoxanthin-Plastiden) ausgeht. Nicht nur der Steigerungswert als solcher erreicht dann ganz erheblich größere Höhe, nämlich bis zu 4·0(!); auch insofern unterscheiden sich die braunen Gewebe von den grünen, als der Zuwachs an Energie, den die gelben Komponenten einbringen, auch nach dem VI. Bezirk (Blau) hin nur unbedeutend abfällt. Danach läge das Optimum der Steigerung des Energiegewinns also weiter „rechts" als bei grünen Zellen.

Wir prüfen nun auf breiterer Basis die Berechtigung dieser Auffassung. Es werden wiederum die beiden wichtigsten Bezirke V (λ 550 bis 500 mμ) und VI (λ 500 bis 450 mμ) untersucht.

Zum Vergleich mit den Diatomeen und Braunalgen wird auch hier der Meersalat Ulva lactuca als Vertreter der grünen Pflanzen herangezogen. Die Werte der Tabellen wurden durch Integration der von den Absorptionskurven der Extrakte umschlossenen Flächen gewonnen. Dem Vergleich liegen Messungen der Pigmentextrakte aus gleichen Thallusflächen (32 cm^2 in 100 cm^3 Lösung) zugrunde; Schichtdicke = 3 cm.

---

1) SEYBOLD, Jb. Bot. 82 (1936). 2) MONTFORT, Nova Acta Leopoldina N. F. 6, Sitzgsber. (1938).

1. Der Anteil der Komponenten an der Gesamtabsorption des Farbstoffextraktes.

Tabelle 1.

Pflanze	Farbton	Gesamtpigment	Chlorophyll V. Bezirk λ 550 bis 500 mμ	Chlorophyll VI. Bezirk λ 500 bis 450 mμ	Xanthophylle[1] V. Bezirk λ 550 bis 500 mμ	Xanthophylle[1] VI. Bezirk λ 500 bis 450 mμ	Carotin VI. Bezirk λ 500 bis 450 mμ
Diatomeen	hellbraun	100	**34**	**20**	40[2])	**82**	24
Tiefen-Laminaria dig.	braun	100	38	32	69[2])	**93**	33
Sonnen-Fucus ves.	gelbgrün	100	24	22	33[2]) 80	47[2]) 91	30
Ulva lactuca	grün	100	**73**[4])	**19**[3]) 75[4])	34	**56**	25

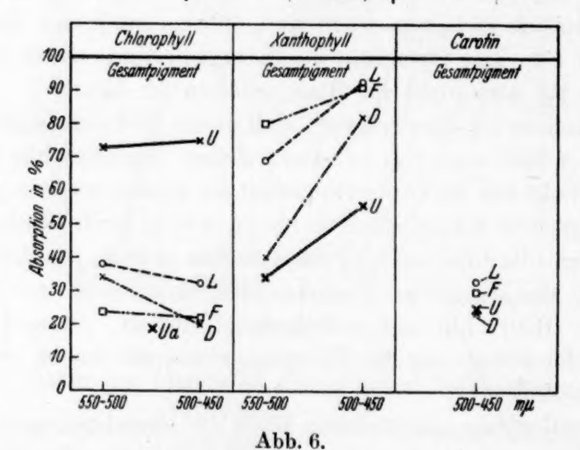


Abb. 6.

Es verlohnt sich eine kurze Diskussion der Tabelle (siehe Abb. 6). Bleiben wir zunächst beim Chlorophyll. Am auffälligsten ist die große Übereinstimmung zwischen Diatomeen und Braunalgen und ihr scharfer Gegensatz zum grünen Vergleichspartner. Der Gegensatz verschwindet aber völlig, sobald man auch bei Ulva nur die Lichtabsorption von Chlorophyll a in Betracht sieht! Daraus folgt, daß

[1]) Im weitesten Sinne; umfaßt bei Diatomeen und Braunalgen („Xanthophyll" + Fucoxanthin). [2]) Die Werte gelten für Fucoxanthin allein. [3]) Der Wert gilt für Chlorophyll a allein. [4]) Der Wert gilt für Gesamtchlorophyll $(a + b)$.

die grünen Zellen ihren hohen Anteil an der Absorption des Gesamtpigmentes nur der Anwesenheit von Chlorophyll $a+b$ zu verdanken haben. Das Fehlen von Chlorophyll b bedingt also bei den Braunalgen und Diatomeen eine Depression des (sonst) von beiden grünen Komponenten im Grünblau und Blaugrün gelieferten Energiegewinns auf $^1/_2$ bis $^1/_3$. Beim Übergang vom V. zum VI. Bezirk verstärkt sich die Einbuße noch.

Solche Verhältnisse wirken sich natürlich auf die Werte für den Anteil des Xanthophylls in jenen Bezirken aus. Doch ist es nicht das Xanthophyll allein, das den hohen Anteil der Polyenalkohole an der Energielieferung bedingt. Vielmehr sorgt vor allem die besondere Absorption des Fucoxanthins, das von allen Xanthophyllen des Assimilationsapparates am weitesten „links" absorbiert, für die nun eingetretene Umkehrung des Verhältnisses zwischen Fucoxanthinzellen und grünen Zellen. Entsprechend dem breiten Absorptionsminimum von Chlorophyll a erlangen nun die Carotinoide strahlungsphysikalisch einen solchen Vorrang vor dem Chlorophyll, das schon ein einziges der drei bis vier vorhandenen „Xanthophylle", eben das Fucoxanthin, drei- bis viermal mehr an Energie einbringt als die grüne Komponente, und z. B. bei Laminaria im V. Bezirk doppelt soviel wie sämtliche Xanthophylle bei der grünen Ulva zusammengenommen.

Nur für die vom Carotin gelieferte Energie bleibt der Anteil bei allen vier Versuchspflanzen ziemlich gleich. Hier kommt es also nicht zu der für Chlorophyll und Xanthophyll so sehr bezeichnenden Trennung des grünen vom braunen Farbtypus (vgl. Abb. 6). Wir erblicken darin einen Hinweis darauf, daß den nicht oxydierten Carotinen photochemisch bei den jenen optischen Farbtypen entsprechenden Funktionstypen — wenigstens in ihren Verschiedenheiten, die uns noch beschäftigen werden — keine bedeutsame Rolle zukommt.

2. Die Steigerung des Energiegewinnes durch die gelben Farbstoffe

$$\left(Q\,\text{Abs.}\,\frac{\text{Gesamtpigment}}{\text{Chlorophyll}}\right).$$

Es handelt sich um die Extrakte, die in der Tabelle 1 besprochen wurden. Die optische Analyse (Tabelle 2) erlaubt drei wichtige Schlußfolgerungen.

Tabelle 2.

	Q Abs. Gesamtpigment / Chlorophyll	
	V. Bezirk λ 550 bis 500 mμ	VI. Bezirk λ 500 bis 450 mμ
Diatomeen	3	5
Tiefen-Laminaria . .	2·6	3·1
Sonnen-Fucus ves. .	4·2	4·5
Ulva lactuca	1·37	1·33

1. In Bestätigung der früheren Befunde von 1937 beträgt die Steigerung der Lichtabsorption durch die gelben Farbstoffe im Blaugrün bei Fucoxanthingeweben ein Mehrfaches der Werte, auf die es die grünen Gewebe bringen.

2. Während bei chlorophyll *b*-freien Zellen die Steigerung des Energiegewinns durch die gelben Farbstoffe beim Übergang vom V. zum VI. Bezirk im allgemeinen noch beträchtlich steigt, läßt sie bei Ulva (mit Chlorophyll $a+b$!) merkbar nach.

3. Die grüne Meeresalge Ulva stimmt in ihrem Verhalten grundsätzlich mit SEYBOLDS[1]) Bohnenblatt überein. Die gelbe Sonnenform des Blasentangs verhält sich trotz erheblich niedrigeren Pigmentgehaltes ebenso wie die fucoxanthinreichen Braunalgen und Diatomeen. Es wird besonders zu prüfen sein, ob dieser strahlungsphysikalischen Übereinstimmung auch eine funktionelle Gleichwertigkeit mit Tiefenpflanzen und Diatomeen entspricht.

Ein Wort noch über gewisse Abweichungen zwischen den Ergebnissen der früheren und denen der neuen Farbstoffanalysen. Der Gegensatz unserer braunen Zellen zum Bohnenblatt, dem wir nun also auch den Meersalat an die Seite stellen dürfen, tritt in den neuen Messungen an Fucoxanthinalgen noch schärfer hervor als früher. Der damals angetroffene leichte Abfall der Werte zum VI. Bezirk ist bei den braunen Plastiden nirgends mehr zu bemerken. Daß er in den Versuchen von 1937[2]) überhaupt auftrat, ist lediglich dem Umstand zuzuschreiben, daß damals, wie ich erst später erkannte, die Chlorophyllösungen noch Reste von Xanthophyll enthielten. Erst die Verbesserung der Trennungsmethode sowie der chromatographischen Adsorptionsanalyse[3]) setzte uns instand, diese Fehler so weitgehend

[1]) SEYBOLD, Jb. Bot. 82 (1936). [2]) MONTFORT, Kieler Meeresforschungen 2 (1938). [3]) Herrn Kollegen SEYBOLD bin ich für seine wertvollen mündlichen Ratschläge in technischen Fragen der Farbstoffanalyse zu großem Dank verpflichtet.

auszumerzen, daß ihre optische Auswirkung bei der in Rede stehenden Beziehung nicht mehr ins Gewicht fällt.

Freilich dürfen wir für alle Folgerungen funktioneller Art, die aus der später vorzunehmenden Verknüpfung dieser optischen Befunde mit den Ergebnissen von Assimilationsversuchen abgeleitet werden, eines nicht vergessen: die in den Tabellen 1 und 2 vorgeführten Werte beruhen auf den Absorptionskurven der Farbstoffextrakte, und diese enthalten die Pigmente molekular gelöst. Gewiß lassen die augenfälligen Unterschiede, die wir dabei im Verhalten von braunen gegenüber grünen Zellen feststellen, wichtige Schlüsse bezüglich der Existenz zweier strahlungsphysikalisch gegensätzlicher Farbstofftypen assimilierender Gewebe zu. Das wird bezüglich des grundsätzlichen Charakters dieser Typen niemand bestreiten wollen. Und für eine erste Orientierung dürfte die Analyse der (sicherer faßbaren) Komponenten der Farbstoffextrakte noch immer eine bessere Grundlage abgeben als die (noch ganz in den Kinderschuhen steckende) Prüfung des Chlorophyll-Carotinoid-Eiweiß-Komplexes der lebenden Plastiden[1]).

Allein in einem Punkt haftet unserer Betrachtung, sofern sie den Anspruch darauf erheben will, Grundlagen für eine erste orientierende Beurteilung der an lebenden Zellen ablaufenden Vorgänge optischer und physiologischer Art zu liefern, ein Fehler an. Er fällt sofort ins Auge, wenn wir bei Diatomeen die Absorptionskurve der lebenden Zellen[2]) mit der Absorption des molekular gelösten Gesamtpigmentes vergleichen (vgl. Abb. 5 und 8). Die Gegenüberstellung zeigt, daß der Farbstoff-Eiweiß-Komplex der lebenden Plastiden die in Rede stehende Überlegenheit der Carotinoidabsorption gegenüber unseren Extrakten nach längerwelligen Bereichen verschiebt. Das kann zwar nicht eine Ungültigkeit unserer Schlüsse bezüglich der Existenz der beiden physikalischen Lichtfangapparate zur Folge haben. Aber der Bereich der maximalen Steigerung der Lichtabsorption durch die gelben Pigmente, den wir bei den Extrakten der Fucoxanthinalgen ausgesprochen im VI. Bezirk, also in Blaugrün und Blau antrafen, wird in den lebenden Zellen bestimmt in den V. Bezirk, also in grünes Licht verlegt.

---

[1]) Lubimenko, Rev. gén. Bot. **39** (1927). Mestre, Contr. marine biol. Stanford Univ. Press **1930**. Hubert, Rec. Trav. bot. néerl. **32** (1935). Rabinowitsch und Weiss, Proc. Roy. Soc. London (A) **162** (1937). Smith, Science (N. Y.) **88** (1938). Stoll und Wiedemann, Fortschr. chem.-org. Naturstoffe. Wien 1938.

[2]) Engelmann, Bot. Z. **42** (1884) (Tafel II, Fig. 2).

Die Situation ist nun eigenartig genug. Obwohl wir an den Extrakten nachweisen können, daß SEYBOLDs Ansicht von der Lage des fraglichen Maximums im V. Bezirk nur für grüne und chlorophyll $a+b$-haltige Zellen stimmt, aber gerade für unsere b-freien Zellen keine Gültigkeit haben kann, nähern wir uns auf anderem Wege doch wieder der von SEYBOLD noch auf der Grundlage der molekular gelösten Farbstoffe vertretenen Anschauung. SEYBOLD sagt: „Mit demselben Recht können wir die Carotinoide als Grünstrahlen absorbierende Pigmente ansprechen, wie wir ihnen eine vermehrte Lichtabsorption in Blau und Violett zugestehen[1].“ Ich muß im Sinne der SEYBOLDschen Argumentation, die im Hinblick auf die Verhältnisse der lebenden Zellen der ganzen Betrachtung auch die (vergleichbaren) Absorptionsverhältnisse in Schwefelkohlenstoff zugrunde legt, bezüglich der chlorophyll b-freien Assimilationsgewebe meine frühere Auffassung aufgeben.

III. Der Stoffgewinn in rotem und blauem Licht; Beweise für eine photochemische Mitwirkung der Carotinoide.

1. Verknüpfung der optischen Befunde mit den Ergebnissen der Assimilationsversuche an Diatomeen.

a) Das Leistungsverhältnis Rot : Blau.

Kürzlich haben GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN[2]) an Diatomeen-Plankton des Kattegatts die Wirkung der beiden Spektralbereiche gleicher Energie auf die photosynthetischen Leistungen geprüft. Auf die Durchlässigkeit der von den dänischen Forschern verwendeten Filterkombinationen kommen wir bei der Beurteilung des relativen Nutzeffektes der eingestrahlten Wellenbereiche zu sprechen. Soweit der Maßstab der beiden Abbildungen der vorläufigen Mitteilung der Verfasser es erlaubte, sind die Werte der Leistungen im blauvioletten Licht in der Tabelle 3 auf diejenigen im rotorange Licht bezogen und in ihrer Abhängigkeit von der Intensität der Strahlung (auch hier für unsere Zwecke umgerechnet) in der Abb. 7 graphisch dargestellt.

Methode der Assimilationsprüfung: O_2-Bestimmung nach WINKLER.

Tabelle 3.

Intensität der Strahlung cal/cm² Std.	0·25		0·5		1		1·7		2·4	3·7
Relative Assimilation in Blauviolett[3])	180	180	160	160	144	148	136	136	127	113
Relative Assimilation in Rotorange	100									

[1]) SEYBOLD, Jb. Bot. 82 (1936) 788. [2]) GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN, Conc. perm. Rapp. et Proc.-Verb. 108 (1938). [3]) Die beiden Zahlenreihen beziehen sich auf die beiden von GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN dargestellten Versuchsserien vom 17. und 19. März 1938.

Mögen die extrem hohen Werte im schwächsten Blaulicht unsicher sein, eines ist jedenfalls unverkennbar: die marinen Plankton-Diatomeen aus dem Kattegatt vermögen in mittleren Lichtintensitäten die in roten Strahlen erreichten Leistungen in blauviolettem Licht fast auf das $1\,{}^1/_2$fache zu steigern. Die Photosynthese der Fucoxanthinplastiden ist also im Bereich der kombinierten Lichtabsorption von Chlorophyll + Carotinoiden der Leistung aus der reinen Chlorophyllabsorption im Rot weit überlegen.

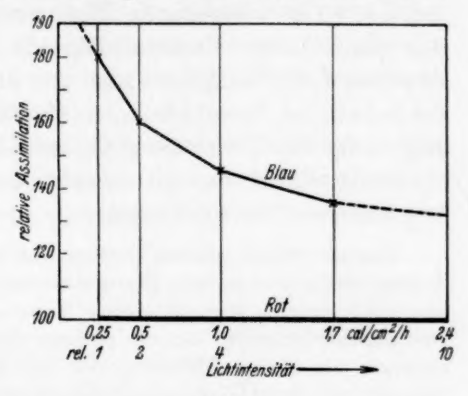


Abb. 7.

Neuerdings haben MOTHES und Mitarbeiter[1]), ohne auf die Ergebnisse der dänischen Forscher einzugehen, ähnliche Versuche an Reinkulturen von Diatomeen ausgeführt. Sie arbeiten mit der WARBURG-Methode, die exaktere Werte liefert und zudem kurzfristige Bestimmungen erlaubt. Bei der Verfolgung der Wachstumskurven in längeren Kulturversuchen in energiegleichem Rot- und Blaulicht zeigte Biddulphia eine tägliche Vermehrung von Rot: Blau wie 1 : 1·5! Bei anderen Formen wurde noch das Verhältnis 1 : 1·2 erhalten. Der Blauwert für Grünalgen lag erheblich unter 1!.

Daß aus solchen Ergebnissen von Wachstumsversuchen in der Tat richtige Schlüsse auf die photosynthetischen Leistungen abgeleitet werden dürfen, die schon MEINHOLD[2]) gezogen hatte, ohne freilich damit Anerkennung zu finden, zeigt schließlich die Bestimmung der in den beiden Lichtfeldern erzeugten O_2-Mengen. Die braunen Diatomeenzellen arbeiteten dabei mit einem Rot-Blau-Verhältnis wie 1 : 1·2, während grüne Zellen nur den Wert 1 : 0·7 lieferten.

Grundsätzlich stimmen also die Erfahrungen der dänischen Forscher mit den Königsberger Ergebnissen überein. Daß hier die Überlegenheit der Blauwerte geringer gefunden wurde, dürfte daran liegen, daß mit höheren Lichtintensitäten bestrahlt wurde.

b) Beurteilung des relativen Nutzeffektes und der Mitwirkung des Fucoxanthins.

α) Das Spektrum der lebenden Zellen als Grundlage der Beurteilung.

Die Entdeckung des „Chloroplastin"-Komplexes[3]) als der „natürlichen" Farbstoff-Eiweißverbindung und ihrer optischen Eigen-

[1]) MOTHES, BAATZ und SAGROMSKY, Planta **30** (1931). [2]) MEINHOLD, Beitr. Biol. Pflanz. **10** (1911). [3]) Siehe LUBIMENKO, MAESTRE, STOLL und WIEDEMANN, loc. cit. und BAAS-BECKING, Proc. Acad. Amsterdam **40** (1937).

schaften[1]) zwingen dazu, die Absorptionsverhältnisse der in ihren photosynthetischen Leistungen geprüften Zellen nicht mehr wie bisher nach dem Verhalten der molekularen Farbstoffextrakte, vielmehr nach der quantitativen Erfassung des Lebendspektrums zu beurteilen. Die weitgehende Übereinstimmung der Absorptionskurve des (kolloidalen) Farbstoff-Eiweißkomplexes mit der Kurve der lebenden Zelle bezüglich Lage und Höhe der Maxima dürfte wegen der bekannten Verschiebungen, die die molekular gelösten Farbstoffe zeigen, für die Beurteilung des relativen Nutzeffektes verschiedener Spektralbereiche eine sicherere Grundlage abgeben als die bisher besprochenen Farbstofflösungen.

Gewisse Schwierigkeiten ergeben sich nur dadurch, daß GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN an ihren Diatomeen offenbar keine Absorptionsmessungen vorgenommen haben. Mangels neuerer Angaben sind wir daher gezwungen, ältere Durchlässigkeitskurven, die an anderen Diatomeen gewonnen wurden, heranzuziehen. Da indessen die dänischen Forscher nicht mit einer bestimmten Art, vielmehr mit einem Diatomeen-Rohplankton, also mit einer natürlichen Mischkultur arbeiteten, dürfte es berechtigt sein, der weiteren Betrachtung die gleichfalls als Durchschnittskurve aus Messungen an verschiedenen braunen Diatomeen gewonnene Absorptionskurve von ENGELMANN[2]) zugrunde zu legen.

Methodische spätere Bedenken gegen die Richtigkeit der von ENGELMANN und auch von GAIDUKOV[3]) benutzten Technik sind nach einer mit anderer Methodik erhaltenen Bestätigung nicht mehr berechtigt. Lediglich insofern weist die ENGELMANNsche Kurve „brauner Zellen“ (Diatomeen) einen Mangel auf, als die Meßpunkte an einigen für uns wichtigen Stellen zu weit auseinander liegen. Unregelmäßigkeiten und Erhebungen, die von bestimmten Absorptionsbanden herrühren, sind ENGELMANN dadurch entgangen.

Nun hat aber GAIDUKOV später mit verbesserter Methodik sehr eingehende Angaben über die Durchlässigkeit grüner, brauner und roter Algen gemacht, die SEYBOLD durchaus bestätigen konnte. Zwar arbeitete GAIDUKOV nicht mit Diatomeen; allein bei der grundsätzlichen und biochemisch bis in die Einzelheiten gehenden Übereinstimmung ihres Pigmentgemisches mit dem entsprechend gefärbter Braunalgen, die aus den eingangs vorgeführten Farbstoffanalysen ersichtlich ist, zögere ich nicht, die GAIDUKOVschen Werte für die Durchlässigkeit der Braunalge Dictyota, die mittels des Mikrospektralapparates an den mit Nadeln isolierten Zellkomplexen gewonnen wurden, unserer weiteren Betrachtung zugrunde zu legen.

---

[1]) Siehe besonders die Absorptionsmessungen von SMITH, Science (N. Y.) 88 (1938). [2]) ENGELMANN, Bot. Z. 42 (1884). [3]) GAIDUKOV, Ber. dtsch. bot. Ges. 24 (1904).

Die Abb. 8 zeigt, wie weitgehend in der Tat die aus den GAIDUKOVschen Werten gewonnenen Absorptionskurve der Dictyotazellen mit der ENGELMANNschen Absorptionskurve brauner Diatomeen übereinstimmt. Da GAIDUKOV in geringeren Abständen gemessen und den Verlauf der Kurve daher genauer ermittelt hat, muß seine Dictyotakurve die tatsächlichen Absorptionsverhältnisse der lebenden braunen Diatomeenzellen sogar richtiger zum Ausdruck bringen als die Diatomeenkurve von ENGELMANN.

Vergleichen wir nun die Absorptionskurven der lebenden Zellen (Abb. 8) mit unserer Absorptionskurve des Farbstoffextraktes (Abb. 5), so springt, abgesehen von den Lageverschiebungen der

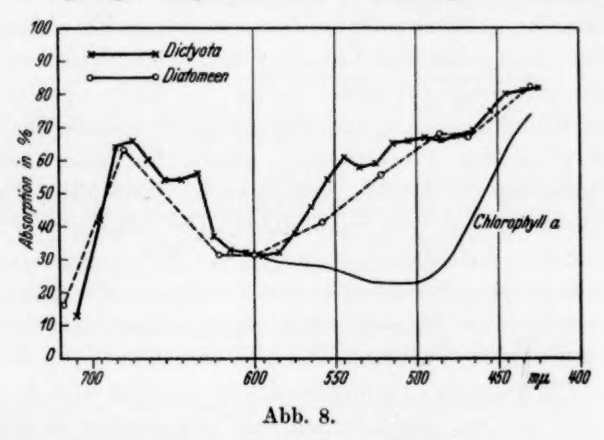


Abb. 8.

Banden im Rot, die mit dem Pulfrich-Photometer wegen zu großer Breite der Filter nicht erfaßt werden können, bei den Zellen vor allem der „frühere" Anstieg im Grün ins Auge. Darauf sind wir schon in anderem Zusammenhang eingegangen. Zugleich wird klar, daß diese starke Zunahme der Absorption ab λ 585 mμ bei dem völligen Fehlen von Chlorophyll *b* nur auf das Konto von Carotinoiden, mithin vorwiegend des Fucoxanthins zu setzen ist.

β) Zur Kritik der Ermittlung der „wahren" Farbstoffabsorption.

Schon REINKE[1]) stellte beim Vergleich der Absorptionskurven des aus dem Thallus extrahierten Chlorophylls (+ Carotinoiden) und dem lebenden Thallus von Monostroma fest, daß die Kurven zwar ähnlich sind, aber die Absorption der lebenden Zellen unterscheidet sich hauptsächlich dadurch, daß zwischen den FRAUNHOFERschen Linien *F* und *H* das Maximum höher liegt als beim Extrakt. Der

[1]) REINKE, Bot. Z. 44 (1886).

Unterschied wird von REINKE mit Recht darauf zurückgeführt, daß die Absorption des farblosen Plasmas ansteigt.

Wir verdanken NODDACK und EICHHOFF[1]) eine eingehende Behandlung der Frage, auf welchem Weg die „wahre“ Absorption der Farbstoffe der lebenden Zelle ermittelt werden soll. Sie messen an Suspensionen von Chlorella zunächst die absorbierte Lichtenergie und ziehen von ihr die Absorption der vom Chlorophyll befreiten Zellen ab. Durch Bromwasser als Oxydationsmittel erreichen die Autoren eine vollständige Ausbleichung, ermitteln die spektrale Lichtabsorption der entfärbten Algen und kommen somit zu dem Ansatz:

Wahre Absorption des Farbstoffes = Algenabsorption—Zellabsorption, wobei die Absorption des Farbstoffes in den lebenden Zellen sicher noch etwas größer ist als diese Differenz.

NODDACK und EICHHOFF dürften jedoch kaum Recht haben, wenn sie meinen, daß sich nach solcher chemischen Einwirkung auf die Zellen „die Absorption und Streuung der chlorophyllfreien Zellsubstanz nicht erheblich verändert haben“[2]). Nach neueren Vorstellungen der Kolloidchemiker und Physiologen[3]) soll die charakteristische Absorption der Proteinkörper gerade bei jener irreversiblen Zustandsänderung der labilen Komplexe im Protoplasma auftreten, die den Übergang zum Tod ankündigen. Die Ansicht von NODDACK und EICHHOFF: „Jedenfalls kennen wir zur Zeit kein anderes Mittel zur Entfernung des Chlorophylls ohne Zerstörung der Zellen“, dürfte daher angesichts der Tatsache, daß eine Ausbleichung und quantitative Zerstörung der Farbstoffe doch in den Plastiden als (vorher normalen) Trägern des Pigmentes erfolgt, von physiologischer Seite kaum geteilt werden. Doch haben sich bekanntlich WARBURG und NEGELEIN[4]) nicht gescheut, ihren Algensuspensionen den Farbstoff mittels Alkohol zu entziehen; sie legen aber ihrer Berechnung der Nutzeffekte in verschiedenen Spektralbereichen die Absorptionskurve dieses Extraktes zugrunde.

Was nun die Notwendigkeit der von NODDACK und EICHHOFF vorgenommenen Behandlung anlangt, so geht aus ihren eigenen Messungen hervor, daß man mit der Gesamtabsorption der lebenden Zellen die „wahre“ Farbstoffabsorption mit hinreichender Genauigkeit trifft, da die Teilabsorption des Chlorophylls sich nach ihren Messungen nur wenig von der Gesamtabsorption der Suspension unterscheidet, wenigstens wenn man vom Ultrarot absieht. Dieses

[1]) NODDACK und EICHHOFF, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939). [2]) NODDACK und EICHHOFF, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 253. [3]) LEPESCHKIN, Ber. dtsch. bot. Ges. 57 (1939). [4]) WARBURG und NEGELEIN, Z. physik. Chem. 106 (1923).

Ergebnis steht durchaus im Einklang mit der Auffassung SEYBOLDS[1]) und bestärkt mich in der Überzeugung, daß wir auch bei unseren braunen Zellen und Geweben keinen schwerwiegenden Fehler begehen, wenn wir die Gesamtabsorption der (frischen) Assimilationsorgane als Maß für die Farbstoffabsorption der lebenden Plastiden ansetzen.

γ) Berechnung der relativen Absorption in roten und blauen Strahlen.

GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN machen über ihre Filter folgende Angaben:

Filter	Durchlässigkeitsgrenzen mμ	Halbwertsgrenzen mμ	Schwerpunkt der Durchlässigkeit mμ
Rotorange	580 bis 740	610 bis 660	635
Blauviolett	390 bis 520	400 bis 460	430

Zwar sind diese Angaben der vorläufigen Mitteilung für eine Berechnung der Absorptionskurven unter den verwendeten Filtern nicht ausreichend, allein aus dem Zusatz, es seien Filter benutzt worden, „die aus Schottschen Farbgläsern und Küvetten mit Lösungen von Kupfersulfat und Chininchlorid zusammengesetzt wurden", darf in Verbindung mit den Werten der obigen Tabelle wohl ohne Bedenken gefolgert werden, die Autoren haben die seit WARBURG und NEGELEIN bekannten und besonders von NUERNBERGK und DU BUY[2]) vorgeführten Filterkombinationen verwendet.

Die Angaben der Durchlässigkeit stimmen mit folgenden Kombinationen von Schott-Filtern bei NUERNBERGK und DU BUY überein:

1. „rotorange": RG 1 (2 mm) + $CuSO_4$ 6% (1 cm),
2. „blauviolett": BG 4 (2 mm) + $CuSO_4$ 6% (1 cm) + Chinin 0·4% (5 cm).

Ich benutze daher die bei NUERNBERGK und DU BUY in ihren Abb. 6 und 7 vorgeführten Durchlässigkeitskurven der Filterkombinationen und berechne aus ihnen unter Verwendung der in unserer Abb. 8 abgebildeten Absorptionskurve von Diatomeenzellen (nach GAIDUKOVS[3]) Dictyotakurve) die Absorptionskurve der lebenden Zellen in Rotorange und Blauviolett. Die Art der Berechnung entspricht ganz der von SEYBOLD[4]) bei der Aufstellung der Absorptionskurven verschieden gefärbter Algen für verschiedene Tiefenstufen des Meeres verwendeten Methodik.

[1]) SEYBOLD, Planta 18 (1932). [2]) NUERNBERGK und DU BUY, Rec. Trav. bot. néerl. 27 (1930). [3]) GAIDUKOV, Ber. dtsch. bot. Ges. 24 (1904). [4]) SEYBOLD, Jb. Bot. 79 (1934).

Die Integrierung der von den Lichtkurven umschlossenen Flächen ergibt, daß die Intensitäten der beiden Strahlungen unter den Filtern vor Angleichung der Energie sich verhalten wie 100 : 164. Da GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN[1]) aber Energiegleichheit der Strahlung herstellten, müssen bei der Berechnung die Werte der Lichtkurve im Blauviolett mit dem Faktor 100:164 = 0·61 multipliziert werden. So erhalten wir die in der Abb. 9 vorgeführten relativen Absorptionskurven von Diatomeenzellen im energiegleichen roten und blauen Licht. Da wir es aber in rotem Licht fast ausschließlich mit der vom Chlorophyll allein, im blauen hingegen mit der von der kombinierten Absorption von Chlorophyll + Carotinoiden eingebrachten Energie zu tun haben, wird die Beurteilung des relativen Nutz-

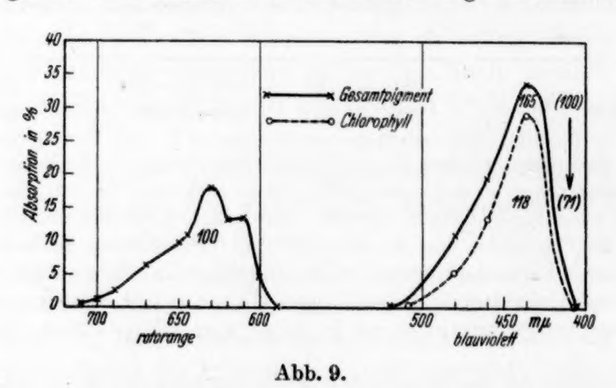


Abb. 9.

effektes der Strahlung ($U/E \cdot 100$) im kurzwelligen Licht sowohl für das Gesamtpigment (1) wie für das Chlorophyll allein (2) durchgeführt. Als Unterlage für (2) dient die in der Abb. 8 eingezeichnete Kurve der mutmaßlichen Absorption des (allein vorhandenen) Chlorophylls *a* in der lebenden Zelle. Dieser Chlorophyllkurve haftet somit ein gewisser Fehler an, den ich jedoch leider nicht beseitigen kann.

Die grundsätzliche Berechtigung der vorstehenden Überlegungen für das Gebiet der kombinierten Lichtabsorption der grünen und gelben Pigmente ergibt sich gerade im Hinblick auf die soeben von NODDACK und EICHHOFF vorgelegte theoretische und experimentelle Behandlung der Frage nach der spektralen Lichtausbeute bei grünen Zellen. Die Verfasser brechen nämlich — von ihrer Fragestellung aus

[1]) GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN, Conc. perm. Rapp. et Proc. Verb. **108** (1938).

gesehen durchaus mit Recht — ihre Absorptionsmessungen vorläufig bei 5150 Å ab, um nicht in das Gebiet hineinzugeraten, in dem die Banden des Chlorophylls von denen der gelben Farbstoffe überlagert werden.

Solchen Überlegungen verlaufen die unserigen gerade entgegengesetzt. Für unsere Untersuchung, die dem photochemischen Zusammenwirken von Chlorophyll und Carotinoiden gewidmet ist, ist ja gerade der kurzwellige Lichtbereich als Gebiet der kombinierten Absorption aller im Gesamtfarbstoff enthaltenen Komponenten von ausschlaggebender Bedeutung.

Es ist zu hoffen, daß Noddack später die vom Standpunkt des Carotinoidproblems bedauerliche Beschränkung auf die roten und grünen Strahlen aufgibt, damit auch für das klassische grüne Objekt der Assimilationsforschung die Frage einer Mitwirkung gelber Farbstoffe erneut analysiert wird. Da wir es bei Chlorella ja nicht mit Fucoxanthin, sondern mit einigen weniger oxydierten Xanthophyllen zu tun haben, von denen jedoch (nach Erfahrungen an anderen grünen Zellen) mindestens eines höher oxydiert ist als Lutein und auch weiter „links" absorbieren dürfte, so darf man auf das Ergebnis einer Assimilationsprüfung in rotem und blauem Licht in Verbindung mit chromatographischen Farbstoffanalysen an Chlorella gespannt sein.

δ) Der Nutzeffekt der blauvioletten Strahlen.

Zwar haben die Versuche von Gabrielsen und Steemann-Nielsen bei Anwendung niedriger Lichtintensitäten das Rot-Blau-Verhältnis der photosynthetischen Leistungen wie 100 : 180 ergeben, doch wollen wir mit Rücksicht auf die (aus eigenen Versuchen in sehr schwachem Licht nur zu bekannt gewordenen) größeren Fehlerquellen einer Beurteilung der relativen Nutzeffekte lieber das sichere Leistungsverhältnis 100 : 140/160 zugrunde legen.

Die Tabelle 5 läßt folgendes erkennen:

1. Der Nutzeffekt der blauvioletten Strahlen liegt zwar bei Beziehung auf das Gesamtpigment niedriger als derjenige der roten Strahlen. Doch arbeiten die Zellen in dieser Strahlung mit der von Chlorophyll a + Carotinoiden eingebrachten Energie noch immer erheblich besser, als man nach der Quantentheorie hätte erwarten sollen (91 % gegenüber 68 %). Dabei wird absichtlich nur der mittlere Wert für Q Ass. Blau/Rot (1·5) der Berechnung zugrunde gelegt, während Gabrielsen und Steemann-Nielsen in

Tabelle 5. **Berechnung der relativen Nutzeffekte der Assimilationsleistungen von Diatomeen nach der Absorption der lebenden Zellen.**

	Rotorange Schwerpunkt λ 635 mμ	Blauviolett Schwerpunkt λ 430 mμ
I. Für Gesamtpigment		
Assimilation . . . . . U	100	160 —— 140 150
Absorption . . . . . . E	100	165
Relativer Nutzeffekt . . $\frac{U}{E} \cdot 100$	100	97 —— 85 [91]
II. Für Chlorophyll		
Assimilation . . . . . U	100	160 —— 140 150
Absorption . . . . . . E	100	118
Relativer Nutzeffekt . . $\frac{U}{E} \cdot 100$	100	136 —— 119 [127]
Quantentheoretische Beziehung	100	68

sehr schwachem Licht sogar den Wert 1·8 antrafen. Wenn dieser Wert stimmt, so würde damit der Nutzeffekt in sehr schwachem Blau noch bedeutend höher liegen als 100.

2. Sobald im Sinne der herrschenden Lehrmeinung von der Nichtbeteiligung der Carotinoide am Assimilationsvorgang die vom Chlorophyll allein gelieferte Energie auf ihren relativen Nutzeffekt geprüft wird, ergibt sich die photochemisch für jene Lehrmeinung völlig unverständliche Tatsache, daß die blauen Strahlen, anstatt erheblich schwächer ausgenutzt zu werden, von den braunen Zellen fast doppelt so gut ausgenutzt werden als quantentheoretisch zu fordern wäre. Die Zellen erzielen also mit den blauen Strahlen nicht nur an sich höhere photosynthetische Leistungen, vielmehr nutzen sie die eingefangene Energie auch deutlich besser aus als bei Bestrahlung mit rotem Licht.

3. Die Überlegenheit über den quantentheoretisch zu fordernden Wert erreicht bei niedriger Intensität der Strahlung ein solches Aus-

maß, daß photochemisch die Folgerung unabwendbar ist, auch die von bestimmten Carotinoiden gelieferte Energie muß photosynthetisch verwendet worden sein. Die Beteiligung des Fucoxanthins als stark absorbierender, gelber Farbstoff an der Photosynthese in kurzwelligen Strahlen ist damit experimentell auch für Diatomeen erwiesen.

ε) Beurteilung des Nutzeffektes nach der Absorption des molekular gelösten Farbstoffes.

In allen früheren Beurteilungen des relativen Nutzeffektes roter und blauer Strahlen[1] ist der Lichtgewinn stets nach den Absorptionskurven der molekular gelösten Farbstoffe berechnet worden.

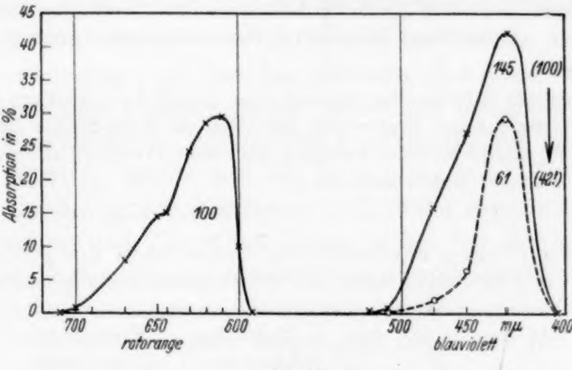


Abb. 10.

Es soll darum auch hier eine Berechnung auf der Basis des alkoholischen Pigmentextraktes und seiner chromatographischen Trennung der Komponenten durchgeführt werden. Das bietet den Vorteil, daß die an Diatomeen als braunen Zellen gewonnenen Erfahrungen einmal mit den bekannten Ergebnissen von WARBURG und NEGELEIN an Chlorella als Vertreter der grünen Pflanzen, zum anderen mit unseren später zu besprechenden neuen Ergebnissen an Tiefen-Laminaria verglichen werden können.

In der Abb. 10 sind die Kurven mariner Diatomeen unter den von GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN benutzten Filterkombinationen bei energiegleicher Einstrahlung des roten und blauen Lichtes dargestellt, sobald diese Absorption anstatt auf die Absorption der lebenden Zellen (wie in der Abb. 9), auf die alkoholischen Farbstoffextrakte bezogen werden, deren Verhältnisse uns von der Abb. 5 her bekannt sind.

---

[1]) WARBURG und NEGELEIN, Z. physik. Chem. **106** (1923). GABRIELSEN, Planta **23** (1935).

Die Gegenüberstellung der Abb. 9 und 10 ist lehrreich. Zunächst sieht man bei der Absorption in rotem Licht beim Extrakt eine Verschiebung des Maximums nach dem Orange hin. Im Blauviolett hat sich zwar, wenn wir von der (übrigens auch im Rotorange zu bemerkenden) Erhöhung der Maxima absehen, wenig geändert. Der Wert für Q Abs. Blau/Rot ist nicht erheblich herabgesetzt. Was aber sofort in die Augen springt, ist der sehr verschiedene Anteil des Chlorophylls an der Gesamtabsorption in blauem Licht. Während er für die lebenden Zellen noch 71% beträgt, ist er für die Absorption des molekulär gelösten Extraktes auf 42% gesunken.

Die Ursache für diesen bedeutenden Unterschied wird sofort klar, wenn wir die beiden Chlorophyllkurven der Abb. 5 und 8 jeweils miteinander und in ihrem Verhältnis zu den zugehörigen Kurven der Gesamtabsorption vergleichen. Beim molekular gelösten Chlorophyll *a* holt eben die Kurve viel weiter nach „rechts" aus und die bekannte breite „Delle" des Absorptionsminimums kommt viel krasser zum Ausdruck als bei dem kolloidal gelösten Chlorophyll-Eiweißkomplex der lebenden Zellen.

Es kann somit nicht wunder nehmen, wenn die auf der Grundlage der Extraktabsorption vorgenommene Beurteilung des relativen Nutzeffektes gerade für die Ausnutzung der blauen Strahlen bezüglich der vom Chlorophyll allein absorbierten Lichtenergie nunmehr anders ausfällt.

Tabelle 6. Berechnung der relativen Nutzeffekte der Assimilationsleistungen von Diatomeen nach der Absorption des Pigmentextraktes.

	Rotorange Schwerpunkt λ 635 mμ	Blauviolett Schwerpunkt λ 430 mμ
I. Für Gesamtpigment (Chlorophyll + Carotinoide)		
Assimilation . . . . . U	100	160 — 140 **150**
Absorption . . . . . . E	100	145
Relativer Nutzeffekt . . $\frac{U}{E} \cdot 100$	100	110 — 97 **[103]**
II. Für Chlorophyll		
Assimilation . . . . . U	100	160 — 140 **150**
Absorption . . . . . . E	100	61
$\frac{U}{E} \cdot 100$	100	262 — 230 **[246]**
Quantentheoretisch . . .	100	68

Die Tabelle kommt für die realtive Ausnutzung des blauen Lichtes grundsätzlich zu dem gleichen Ergebnis wie es uns in der Tabelle 5 entgegentrat. Da aber jetzt annähernde Gleichheit der Werte für Q Abs. Blau/Rot und Q Ass. Blau/Rot erreicht ist, wird nun bei Beziehung auf das Gesamtpigment in beiden Spektralbereichen mit annähernd gleichem Nutzeffekt gearbeitet. Bei Beziehung auf die vom Chlorophyll allein eingebrachte Energie ergeben sich hier aus den schon erwähnten Gründen geradezu extrem hohe Werte des relativen Nutzeffektes der blauen Strahlen. Da wir die absoluten Werte des Nutzeffektes weder im Rot noch im Blau kennen, würde der Wert 100 : 246 lediglich besagen, daß im Blau mit einem $2^1/_2$ mal besseren Nutzeffekt gearbeitet wird als im Rot.

Es ist kaum anzunehmen, daß in unserem Fall eine derartig schlechte Ausnutzung des roten Lichtes vorliegt. Wenigstens kennt man bis jetzt keine Zellen, die ein derartiges Mißverhältnis in der Ausnutzung lang- und kurzwelliger Strahlen zeigen.

Allein wir müssen uns darüber klar sein, daß diese extrem hohe Ausnutzung blauer Strahlen durch Diatomeen hinsichtlich der Berechnung der relativen Farbstoffabsorption mit der gleichen Methodik erhalten wurde wie die niedrigen, von Warburg und Negelein an den (grünen) Zellen von Chlorella gewonnenen Werte. Auch Warburg und Negelein haben ja bei der Berechnung von $U/E \cdot 100$ für E den Chlorophyllanteil der Absorption durch spektralphotometrische Bestimmung des (molekularen) Farbstoffextraktes ermittelt. Wir werden später sehen, daß die Werte für den Nutzeffekt, die man mit eben diesem Verfahren bei einem Vergleichsversuch mit Laminaria und Ulva erhält, nur bei der (braunen) Laminaria extrem hoch, bei der (grünen) Ulva hingegen ganz erheblich niedriger liegen.

Die unverkennbaren Unterschiede zwischen braunen und grünen Zellen bleiben also wenigstens in ihrem grundsätzlichen Charakter bestehen, wenn wir anstatt der (in vielen Fällen nicht faßbaren) Lebendabsorption des Farbstoff-Eiweißkomplexes die Absorption der molekular gelösten Farbstoffe erfassen. Nur das Ausmaß des Unterschiedes gestaltet sich im zweiten Fall ungebührlich hoch und mahnt für die Beurteilung der Nutzeffekte zur Vorsicht.

2. Vergleichende Beurteilung von Diatomeen, Braunalgen und grünen Zellen.

a) Neue Versuche an grünen und braunen Geweben.

Trotz der optischen und biochemischen Übereinstimmung zwischen ausgesprochenen Fucoxanthin-Braunalgen und gelbbraunen

Diatomeen, aus der wir ein gleiches Verhältnis der realtiven Absorptionswerte in roten und blauen Strahlen ableiten dürfen, wären für die entsprechenden photosynthetischen Leistungen noch immer abweichende Verhältnisse denkbar. Lichtabsorption ist zwar eine Voraussetzung solcher Leistungen; aber gleichartiger Energiegewinn infolge strahlungsphysikalisch gleichartiger Beschaffenheit hat nicht zwangsläufig gleichartige Assimilationsleistungen zur Folge[1]). Hierin kommt eben der wesentliche Unterschied zwischen einem physikalischen Lichtfangapparat und einem physiologischen Lichtausnutzungsapparat zum Ausdruck[2]). Ich habe daher im Sommer und Herbst 1938 neue Versuche an grünen und braunen Geweben angestellt[3]). Die Verwendung besserer Filterkombinationen in Verbindung mit Neutralgläsern gestattete es, aus dem Licht der Grauhimmelstrahlung im Freien energiegleiche Bezirke auszublenden. Der Herstellung der Energiegleichheit liegen die spektralphotometrisch gemessenen Durchlässigkeitskurven der Filterkombinationen sowie die von SEYBOLD[4]) ermittelte Energiekurve der Grauhimmelstrahlung zugrunde. Einzelheiten der Versuchsanordnung werden in einer besonderen Abhandlung besprochen. Hier sollen nur einige Ergebnisse vorgeführt werden, um für die Beurteilung der an Diatomeen gefundenen Erscheinungen eine neue Vergleichsbasis zu schaffen. In den Tabellen sind die Durchschnittswerte der Assimilationsleistungen einiger Versuchspflanzen angegeben. Die relativen Nutzeffekte sind in der früher erläuterten Weise berechnet.

Wir betrachten zunächst die Leistungen in den beiden Hälften des Spektrums.

Schärfer kann der Unterschied zwischen zwei photosynthetischen Leistungstypen nicht zum Ausdruck kommen als in den Zahlen der Tabelle 7. Sie verhalten sich in den beiden Hälften des Spektrums

---

[1]) MONTFORT, Jb. Bot. **79** (1934). [2]) MONTFORT, Kieler Meeresforschungen **3** (1938). [3]) Die Versuche wurden größtenteils im Institut für Meereskunde in Kiel-Kitzeberg, zum kleineren Teil (an kultiviertem Material) in Halle ausgeführt. Dem Direktor des Kitzeberger Institutes, Herrn Professor Dr. REMANE, schulde ich Dank für sein großes Entgegenkommen. Die Herren Dr. KREY und Dr. KRÜGER besorgten mir freundlicherweise Tiefenmaterial aus der Kieler und der Lübecker Bucht. Bei der Ausführung der Versuchsserien erfreute ich mich der tatkräftigen Unterstützung durch Fräulein G. KÜSTERS und die Herren Dr. H. BEHRENS und cand. rer. nat. E. DÜNTSCH. Ihnen allen spreche ich auch hier meinen Dank aus.
[4]) SEYBOLD, Ber. dtsch. bot. Ges. **70** (1934).

Tabelle 7. **Berechnung der relativen Nutzeffekte der Assimilationsleistungen grüner und brauner Gewebe nach der Absorption des Pigmentextraktes.**

	Farbe der Plastiden		Langwellige Hälfte[1]) OG 2	Kurzwellige Hälfte[1]) BG 7
I. Für Gesamtpigment (Chlorophyll + Carotinoide)				
Ulva lactuca	grün	Assimilation U	100	**89**
		Absorption E	100	119
		$\frac{U}{E} \cdot 100$	100	75
Laminaria digitata (Tiefenform)	braun	U	100	**121**
		E	100	102
		$\frac{U}{E} \cdot 100$	100	118
II. Für Chlorophyll				
Ulva (Chl. $a + b$!)	grün	E	100	100
		$\frac{U}{E} \cdot 100$	100	89
Laminaria (nur Chl. a!)	braun	E	100	66
		$\frac{U}{E} \cdot 100$	100	184
		Quantentheoretisch	100 (625 mμ[2]))	77 (480 mμ[2]))

gerade umgekehrt: bei den grünen Zellen wird die Leistung in der kurzwelligen Hälfte trotz Zuwachs an Energie deutlich herabgesetzt, die braunen hingegen steigern die Leistung trotz gleich gebliebenem Energiegewinn. Die Folgerung ist also nicht zu umgehen, daß der Nutzeffekt der kurzwelligen Strahlung bei den grünen Zellen kleiner, bei den braunen dagegen größer ist als in der langwelligen Strahlung. Grundsätzlich bleibt das Bild auch dann noch erhalten, wenn wir die Berechnung anstatt auf die Absorption der Extrakte, auf die Farbstoffabsorption der lebenden Gewebe beziehen.

---

[1]) Durchlässigkeit des Filters OG 2 = $\lambda < 550$ mμ; des Filters BG 7 = λ 625 bis 350 mμ, Maximum bei λ 500 bis 450 mμ; die Filter wurden von mir spektrophotometrisch nachgeprüft. Vgl. die Tabellen und Kurven des Kataloges 4777 der Firma Schott u. Gen., Jena. [2]) Wegen der breiten Spektralbereiche werden jeweils mittlere Ausschnitte für die Beziehung der Wellenlänge angesetzt.

Daß sich die Verhältnisse noch extremer gestalten, sobald man der Bestrahlung die vom Chlorophyll allein gelieferte Energie zugrunde legt, ist nach dem früher Gesagten nicht verwunderlich. Immerhin würden natürlich auch hier für die lebenden Gewebe, besonders bei Laminaria, weniger extreme Werte herausspringen. Der Gegensatz als solcher bliebe jedoch erhalten.

Wir engen nun die Spektralbezirke stärker ein.

Tabelle 8 (wie Tabelle 7).

		Rot[1]) RG 2	Blauviolett[1]) BG 12
I. Gesamtpigment (Chlorophyll + Carotinoide)			
Ulva	Assimilation U	100	91
	Absorption E	100	158
	$\frac{U}{E} \cdot 100$	100	**[58]**
Laminaria	U	100	115
	E	100	133
	$\frac{U}{E} \cdot 100$	100	**[86]**
II. Für Chlorophyll			
Ulva	E	100	144
	$\frac{U}{E} \cdot 100$	100	**[63]**
Laminaria	E	100	112
	$\frac{U}{E} \cdot 100$	100	**[103]**
	Quantentheoretisch	100 (666 mμ)	64 (425 mμ)

Die geprüfte Laminaria digitata stammte aus 26 m Tiefe des Fehmarnbeltes, also aus schwachem, blaugrünem Tiefenlicht, das gerade von ihrem Fucoxanthin stark abgefangen wird. Der im Experiment aus der Grauhimmelstrahlung herausgefilterte Blauviolettbereich entspricht hier ungefähr dem von GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN bei ihren Versuchen an Diatomeen ausgeblendetem Bezirk.

---

[1]) Durchlässigkeit des Schott-Filters RG 2 = $\lambda > 625$ mμ; des Filters BG 12 = $\lambda < 500$; Maximum bei λ 450 bis 400 mμ.

Wiederum springt der Gegensatz im Verhalten des grünen und braunen Gewebes heraus und er verschärft sich noch beträchtlich, wenn wir die Absorption im Sinne der herrschenden Lehrmeinung nur auf die vom Chlorophyll allein gelieferte Energie beziehen. — In gleicher Weise wie Ulva und Laminaria wurden noch olivgrüner Fucus vesiculosus und braune Dictyota dichotoma geprüft. Zusammenfassend kann man sagen, daß ausgesprochene Fucoxanthinalgen brauner Färbung in blauviolettem Licht entschieden bessere Leistungen erzielen als in energiegleichem rotem Licht, während bei grünen und olivgrünen Geweben, selbst wenn sie der Gruppe der Braunalgen angehören, das Optimum unverkennbar im Rot liegt.

Unter Hinweis auf eine eingehende spätere Darstellung dieser und weiterer Versuche, worin auch die Wirkung der gelbgrünen sowie diejenige der blaugrünen Strahlen im Bereich des Absorptionsminimums von Chlorophyll *a* geprüft wurden, begnüge ich mich hier mit der tabellarischen Wiedergabe zweier synchroner Vergleichsversuche, in denen verschieden gefärbte und aus drei intensitätsmäßig wie auch qualitativ verschiedenen Lichtfeldern stammende Braunalgen energiegleichem Rot- und Grünlicht ausgesetzt werden.

Tabelle 9.
Gleichzeitige Assimilationsleistungen zweier Funktionstypen.
(Versuch vom 14. September 1938).

Pflanze	Farbton	Rot RG 2	Grün[1]) VG 2
Extremer Sonnen-Fucus ves.	gelbgrün	100	73
Mäßiger Starklicht-Fucus ves.	olivgrün-braun	100	80
Tiefen-Laminaria dig. aus 26 m	hellbraun	100	**122**

Die Werte stellen die reine Assimilation dar (also Assimilationsüberschuß + Dunkelatmung). Bei insgesamt acht Bestimmungen ergab sich für Laminaria der Durchschnittswert 122. Die Extreme liegen bei 111 und 136. Der Wert ist also hinreichend gesichert und hebt sich scharf von den niedrigeren Werten der beiden Vergleichspartner ab.

In der folgenden Tabelle ist ein Vergleichsversuch vom 3. September 1938 dargestellt. Das Grün wird jetzt einem engeren Rot gegenübergestellt. Der Starklicht-Fucus und Laminaria sind die gleichen Pflanzen wie im vorstehenden Versuch.

[1]) Durchlässigkeit des Schott-Filters VG 2 = λ 650 bis 450 mμ; Maximum bei λ 525 mμ.

Tabelle 10.

Pflanze	Farbton	Rot[1]) RG 5	Grün VG 2
Ulva lact.	grün	100	93
Fucus ves.	olivgrün-braun	100	115
Tiefen-Laminaria dig. . . .	hellbraun	100	183

Die Zahlen der Tabelle sind Durchschnittswerte aus je drei Bestimmungen. Die gleiche Laminaria lieferte in einem weiteren Versuch in sehr schwachem Licht als Mittel aus neun Bestimmungen sogar das Verhältnis von 100 : 211.

Der Gegensatz der beiden Funktionstypen erstreckt sich also auch auf das Leistungsverhältnis in roten und grünen (sowie grünblauen) Strahlen. Nun fand aber MEINHOLD[2]) bei seinen Versuchen an Diatomeen, in denen die photosynthetischen Leistungen nach der Vermehrung der entsprechend bestrahlten Kulturen beurteilt wurden, daß die braunen Zellen ihre Leistung aus Orangelicht in blaugrünen Strahlen ganz bedeutend zu steigern vermögen (100 : 169!). Die Diatomeen gliedern sich also ganz in den Rahmen der Fucoxanthinzellen überhaupt ein. Ein Grund, ihnen im Sinne der Auffassung von GABRIELSEN und STEEMANN-NIELSEN eine Sonderstellung einzuräumen, da sie angeblich die einzigen Pflanzen seien, die kurzwellige Strahlen besonders gut photosynthetisch auszunutzen verständen, besteht meiner Meinung nach durchaus nicht.

b) Zusammenfassung der Ergebnisse über den Nutzeffekt des Stoffgewinns in lang- und kurzwelligem Licht.

1. Die grünen Zellen von Ulva nutzen die von ihren lebenden Chloroplasten eingefangenen blauen Strahlen erheblich schlechter aus als rote Strahlen gleicher Energie. Das Ausmaß der Depression des Nutzeffektes im Blau stimmt grundsätzlich mit den Ergebnissen von WARBURG und NEGELEIN an Chlorella überein.

2. Die Beziehung auf den vom Chlorophyll allein in den grünen Ulvazellen eingebrachten Lichtgewinn verbessert den relativen Nutzeffekt im Blau und liefert einen Wert, der deutlich höher liegt, als man ihn nach der Quantentheorie erwarten sollte. Wie bei Chlorella müssen also auch bei Ulva am Stoffgewinn in kurzwelligen Strahlen Carotinoide beteiligt sein.

---

1) Durchlässigkeit des Schott-Filters RG $5 = \lambda > 650$ mμ. 2) MEINHOLD, Beitr. Biol. Pflanz. **10** (1911).

3. Da Ulva nach den Ergebnissen der chromatographischen Farbstoffanalyse keine anderen Xanthophylle enthält als gewöhnliche grüne Blätter, so müssen also wohl die Blattxanthophylle photochemisch an der CO_2-Assimilation beteiligt sein. Es besteht kein zwingender Grund zu der Annahme, daß die morphologisch und biochemisch gleichwertige Assimilationseinrichtung der höheren Landpflanzen sich anders verhalten sollte als die der grünen Algenzellen.

4. Diese Mitwirkung schwach oxydierter Xanthophylle grüner Zellen wird jedoch in ihrem Ausmaß völlig in den Schatten gestellt durch das Verhalten brauner Zellen. Die Folgerungen, die sich bei diesem Funktionstypus aus der beträchtlichen Steigerung des Nutzeffektes der blauvioletten gegenüber den roten Strahlen ergeben, bekunden eine wesentliche Mitwirkung ihrer gelben Farbstoffe, insbesondere des stark absorbierenden Fucoxanthins, am Stoffgewinn in kurzwelligem Licht.

5. Auch in grünblauem und blaugrünem Licht — also im Bereich des Absorptionsminimums ihrer allein vorhandenen Chlorophyllkomponente *a* — erzielen Fucoxanthinzellen in ausgesprochenem Gegensatz zu grüner Ulva, aber auch zu gelben Starklicht-Braunalgen, höhere Leistungen als in rotem Licht (*Q* Assimilation Rot : Blaugrün = 100 : 120, in besonderen Fällen sogar 100 : 160).

6. Die Überlegenheit gegenüber Rot bleibt bei Fucoxanthingeweben selbst noch im grünen Licht erhalten.

Schlußbetrachtungen.

Letztes Ziel der biologischen Assimilationsforschung ist die Aufklärung der physiologischen Vorgänge bei der CO_2-Reduktion in chlorophyllhaltigen Zellen. Allein dieses Grundproblem der pflanzlichen Organisation, das eine Erscheinung umfaßt, die ihrerseits überhaupt erst die Voraussetzung für die Existenz des tierischen und menschlichen Lebens auf der Erde darstellt, schließt in sich eine ganze Reihe von Teilvorgängen ein, von denen einige photochemischer Art und als solche wahrscheinlich mit rein chemischen Vorgängen gekoppelt sind. Die Sache wird weiterhin dadurch kompliziert, daß beide Gruppen zusammen in einer bisher noch völlig undurchsichtigen Weise mit enzymatischen und anderen Vorgängen in der lebendigen Grundlage der photochemisch wirksamen Pigmente, den plasmatischen Farbstoffträgern in Verbindung stehen.

Das Ziel kann für den Physiologen also nur die Aufklärung aller dieser ineinander greifenden Vorgänge sein, um ein Bild von der Mechanik (wie man bisher sagte), besser gesagt von der funktionellen Architektur der CO_2-Assimilation zu gewinnen. Diese Aufklärung ist bisher ausschließlich durch eine zwar möglichst vielseitige, aber doch isolierte Analyse des Prozesses bei grünen Pflanzenzellen versucht worden. Die Vorzüge dieser Art von Forschung sind bekannt und treten so offensichtlich hervor, daß ihre Nachteile bezüglich des Carotinoidproblems völlig überschattet wurden. Die schon in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts durch ENGELMANN[1]) angebahnte, aber erst 1934[2]) von der Ökologie der Photosynthese aus experimentell vertiefte Anregung, nun auch physiologisch, durch eine vergleichende Prüfung, der Mitwirkung der gelben Farbstoffkomponenten näherzutreten, darf heute bereits als eine Grundforderung der Assimilationsphysiologie angesehen werden.

Bedenken wir nur, daß es ja auch bei grünen Pflanzen — bei den gewöhnlichen Laubblättern nicht anders als bei dem beliebten Paradeobjekt der Pflanzenphysiologie, der einzelligen Chlorella — nirgends eine assimilierende Zelle gibt, deren Pigment neben dem Chlorophyll nicht mindestens vier bis fünf verschiedene gelbe Farbstoffe enthält. Sie gehören also zur normalen optischen Ausrüstung der Farbstoffträger und verhalten sich zudem, rein chemisch betrachtet, in ihrem Oxydationspotential verschieden. Abgesehen von ihren photochemischen Eigenschaften und der selektiven Lichtabsorption, die natürlich nur im kurzwelligen Bereich besondere Bedeutung erlangen kann, erscheint für die gelben Pigmente eine chemische Beteiligung in dem noch so wenig erforschten Redoxsystem der Vorgänge in jeder Strahlengattung möglich, die überhaupt nur vom Gesamtpigment absorbiert wird.

So ist es also zum mindesten denkbar, daß eine weitere Aufklärung der Mitwirkung der Carotinoide bei den Zellen, an deren photosynthetischen Leistungen sie vorerst am besten faßbar ist — und das sind eben die braunen Zellen des Fucoxanthintypus — auch dem allgemeinen Problem der funktionellen Architektur im Bereich der tätigen Assimilationseinrichtung zugute kommen wird.

---

[1]) ENGELMANN, Bot. Z. **42** (1884). [2]) MONTFORT, Jb. Bot **79** (1934). SEYBOLD, Jb. Bot. **79** (1934).

Daß wir bezüglich der Mechanik der Mitwirkung der gelben Blattfarbstoffe heute noch nicht das geringste aussagen können, dürfte zwar gerade den physikalischen Chemiker recht enttäuschen, dem Pflanzenphysiologen aber kaum zum Vorwurf gemacht werden können. Es schien mir primär wichtig, diese bisher unter dem Übergewicht der Ansicht so verdienter Assimilationsforscher wie WILLSTÄTTER und STOLL von der heutigen Lehrmeinung abgeleugnete Mitwirkung überhaupt erst einmal in ihrer tatsächlichen Existenz als solche experimentell sicherzustellen. Die vergleichende Betrachtung der photosynthetischen Leistungen grüner und brauner Gewebe unter Berücksichtigung der kombinierten Absorption der grünen und gelben Farbstoffkomponenten erwies sich bei Chlorophyll *a*-Plastiden als ein fruchtbarer Weg zur Erfassung einer Erscheinung, die nur als ein Zusammenwirken von Chlorophyll und Carotinoiden erklärt werden kann. Eine theoretische[1]) Deutung der Ergebnisse im Rahmen einer photochemischen Chlorophyll-Carotinoidtheorie — etwa im Sinne von BALY[2]) oder BAUR[3]) — erscheint mir verfrüht. Man darf jedoch hoffen, daß die hier versuchte Behandlung des Problems trotz ihrer in technischen Unvollkommenheiten begründeten Mängel um so eher dazu führen wird, eine weitere Vertiefung nicht bloß in experimenteller, vielmehr auch in theoretischer Hinsicht anzubahnen.

Die Pflanzenphysiologie würde es dankbar begrüßen, wenn sie sich bei ihren Bemühungen um die Aufdeckung des Grundproblems der pflanzlichen Ernährung erneut der wirksamen Unterstützung durch die physikalische Chemie zu erfreuen hätte.

---

[1]) Siehe besonders MOTHES, Fortschr. Bot. **5** (1936). MONTFORT, Kieler Meeresforschungen **2** (1937). PIERSON, Fortschr. Bot. **8** (1939). [2]) BALY, Rev. Scient. **60** (1922). — Proc. Roy. Soc. London (B) **117** (1935). [3]) BAUR, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932). BAUR, Helv. chim. Acta **18** (1935); **20** (1937). BAUR und GLOOR, Helv. chim. Acta **20** (1937). BAUR und FRICKER, Helv. chim. Acta **20** (1937). KÜNZLER, Diss. Zürich 1939. BUKATSCH, Planta **30** (1939).

Halle (Saale), den 13. Dezember 1939.

Eine vollautomatische Emanierapparatur.

Von

K. E. Zimens.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 11. 1. 40.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, bei der mit Hilfe einer Elektrometerröhre Emaniervermögen-Temperaturkurven vollautomatisch aufgenommen und registriert werden. Die Arbeitsweise der Apparatur wird gezeigt an einigen Kurven über Mischkristalle von Barium—Calcium-Carbonat, amorphe Kieselsäure und Magnetit.

Alle Untersuchungen, die bisher mit der HAHNschen Emaniermethode[1]) durchgeführt wurden, bedienten sich mit Ausnahme zweier Arbeiten einer einfachen Elektroskopanordnung. Diese sogenannte „Strömungsapparatur" wurde oft beschrieben[2]), so daß sich eine Darstellung hier erübrigt. Nur soviel sei gesagt, daß die Emanationsmenge gemessen wird durch ihre Ionisationswirkung mit Hilfe eines Elektroskops. Sollen mit dieser Anordnung fortlaufende Erhitzungskurven gemessen werden, so ergeben sich verschiedene Nachteile. Der wichtigste ist der, daß selbst unter günstigsten Versuchsbedingungen nur im Abstand von etwa 1 Minute gemessen werden kann. Einen wesentlichen Fortschritt stellte schon die von BORN[3]) konstruierte Apparatur dar, bei der an die Stelle des Elektroskops ein Fadenelektrometer trat, dessen Faden über einen hohen Ableitwiderstand geerdet wurde. Mit dieser Apparatur wurde überhaupt erst gezeigt, daß bei der üblichen Elektroskopmessung schnelle Veränderungen der Emanationsabgabe nur unscharf gemessen oder sogar ganz übersehen werden können[4]).

In der vorliegenden Arbeit wird nun an Stelle des Elektroskops bzw. des Fadenelektrometers eine Elektrometerröhre verwendet, wodurch eine bequeme Registrierung der Kurven mittels Spiegelgalvanometer auf einen Film möglich wird.

---

[1]) Vgl. die Arbeiten in Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 159ff. (HAHN-Festheft).
[2]) Vgl. z. B.: K. E. ZIMENS, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 236. [3]) H. J. BORN, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 256. [4]) H. J. BORN, loc. cit., K. E. ZIMENS, loc. cit.

Die Elektronenröhre wird seit längerer Zeit und im steigenden Maße als Ersatz für die verschiedenen elektrostatischen Elektrometer für die Verstärkung und Messung schwacher Gleichströme verwendet[1]). Das Prinzip einer solchen Anordnung, wie sie z. B. für die Messung der Dosis von Röntgenbestrahlungen verwendet wird, zeigt Abb. 1. Der in der Ionisationskammer *I* entstehende Ionisationsstrom erzeugt an dem Ableitwiderstand R_G einen Spannungsabfall, durch den die Gitterspannung der Röhre verändert und damit der durch das Instrument *A* gemessene Anodenstrom gesteuert wird. Da die in Frage kommenden Ionisationsströme sehr klein sind, muß der Gitterwiderstand R_G dementsprechend groß sein. Fließt z. B. ein Ionisationsstrom von 10^{-10} A, so muß $R_G = 10^{10}$ Ohm sein, um eine Gitterspannungsverschiebung von 1 Volt zu erreichen. Weiterhin ist klar, daß der Gitterstrom[2]) der Röhre noch wesentlich niedriger gehalten werden muß, als die zu messenden Ionisationsströme, da er sonst die Messung beeinflußt. Diese Forderung führte zur Ausbildung besonderer Elektronenröhren, den sogenannten Elektrometerröhren, bei denen der Gitterstrom schließlich bis auf 10^{-15} A herabgedrückt werden konnte[3]). Natürlich muß bei Verwendung dieser Röhren durch sorgfältige Isolation und Abschirmung der ganzen Gitterleitung dafür Sorge getragen werden, daß nicht außerhalb der Röhre Kriechströme auftreten können, die die hohe Isolation in der Röhre wieder illusorisch machen.

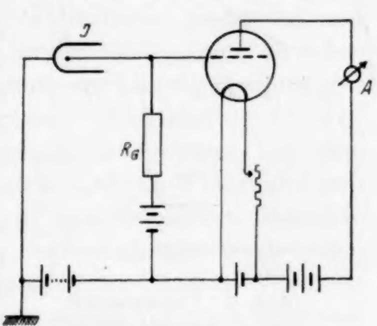


Abb. 1. Schaltschema zur Messung von Ionisationsströmen.

Die in der hier beschriebenen Apparatur verwendete Röhre war die Telefunkenröhre T 114, die uns in freundlicher und dankenswerter Weise von Herrn Dr. Th. Meyer von der A.E.G. zur Verfügung gestellt wurde. Die Daten (in Volt bzw. Ampere) dieser für den vor-

---

1) Vgl. z. B.: Fr. Müller, Korros. u. Metallschutz **14** (1938) 193. 2) Als Gitterstrom bezeichnet man den durch Kriechströme usw. verursachten Strom, in dem Kreis: Gitter-Kathode-Batterie-R_G-Gitter, der zu einer positiven Aufladung des Gitters führt und der einen nicht dem Ohmschen Gesetz folgenden Widerstand im Anodenstromkreis darstellt. 3) Eine Zusammenstellung aller Röhren und ihrer Daten findet sich bei E. Müller, Z. Elektrochem. **42** (1936) 31.

liegenden Zweck sehr geeigneten Röhre und ihre Charakteristik zeigt die folgende Tabelle und Abb. 2.

Röhre	V_H	I_H	V_A	V_{RG}	Gitterstrom	Steilheit (A/Volt)
T 114	2	0·088	6	4	$\sim 5 \cdot 10^{-15}$	$51 \cdot 10^{-6}$ bei $V_G = -3$ Volt

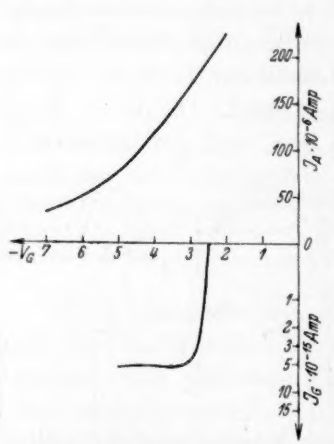


Abb. 2. Charakteristik der Elektrometerröhre.

Die verwendete Schaltung (Abb. 3) unterscheidet sich von der in Abb. 1 nur dadurch, daß die T 114 noch ein Raumgitter besitzt, und daß der Anodenstrom kompensiert wird und mit dem Spiegelgalvanometer G nur die jeweiligen Änderungen des Anodenstromes gemessen werden. Bei angelegtem Schlüssel S, der die Gittervorspannung von $-2{\cdot}5$ Volt (vgl. unten) auf das Gitter legt, wird das Galvanometer mit Hilfe des Potentiometers P auf Null eingestellt. Nach Lösen des Schlüssels entspricht der Ausschlag des Instruments dem jeweiligen Ionisationsstrom in der Kammer I. Als Ableitwiderstand wurde verwendet entweder ein sogenannter „Krüger-Hochohmwiderstand"[1]) von $1{\cdot}4 \cdot 10^{10}$ Ohm, der ausgezeichnet linear arbeitete, oder ein „Bronson-Widerstand"[2]) von $4{\cdot}5 \cdot 10^{10}$ Ohm. Mit letzterem war die Empfindlichkeit also etwa um den Faktor 3 größer, und es konnten damit die Zimmertemperaturwerte des Emaniervermögens (EV) oder die Anfangsteile der EV-Temperaturkurven in besonders großem Maßstab auf-

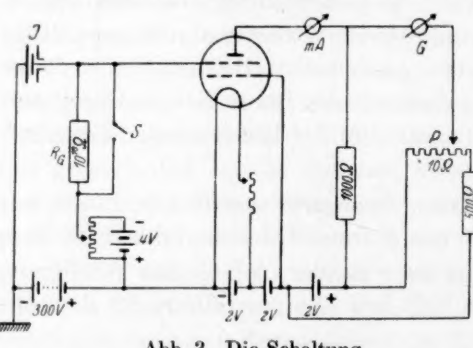
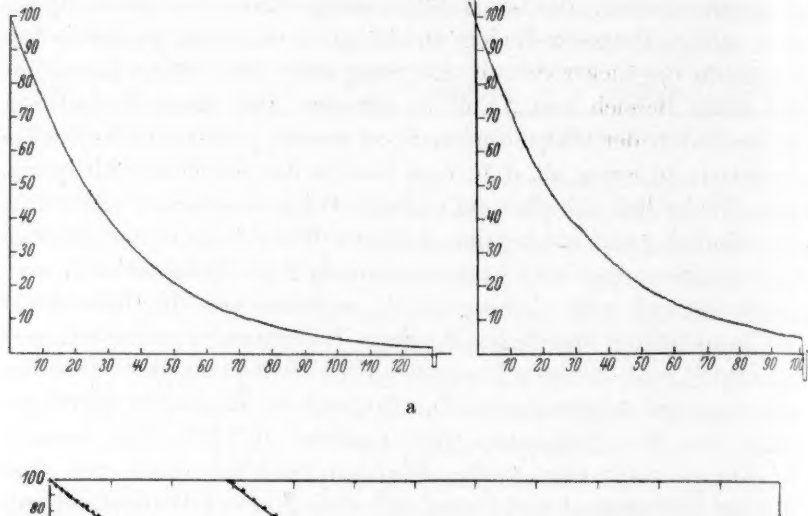


Abb. 3. Die Schaltung.

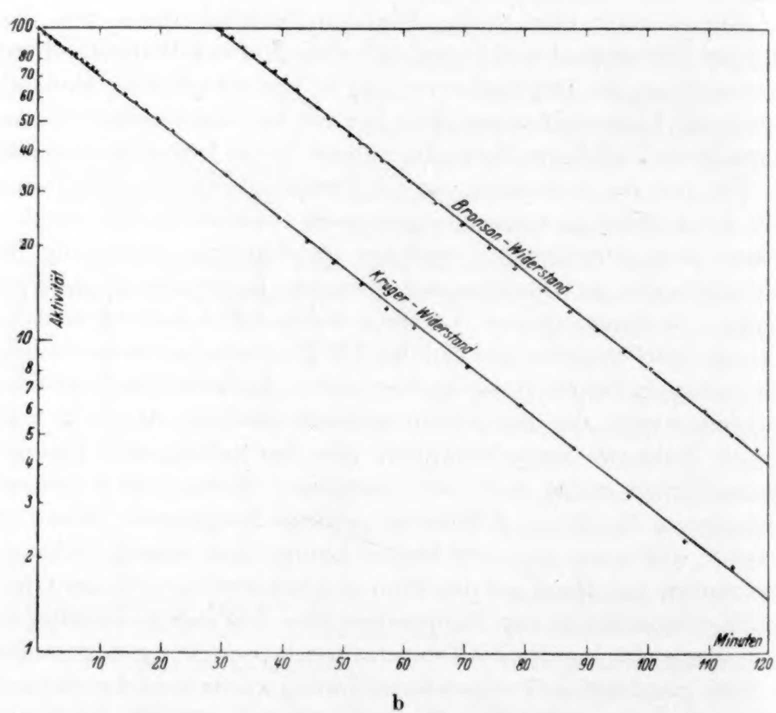
[1]) Vgl. Krüger, Z. techn. Physik **10** (1929) 495. [2]) Z. B.: Geiger-Makower, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität. 1920. S. 14. Als Strahlenquelle wurde ein genügend altes *RaD*-Präparat verwendet. Die Größe des Widerstandes wurde gemessen aus der Zeit, in der eine bekannte Spannung bei bekannter Kapazität der Anordnung über den Widerstand abfiel.

genommen werden. Die Linearität zwischen Strom und Spannung bei einem solchen Bronson-Widerstand hängt stark von der geometrischen Anordnung der Elektroden ab. Es gelang nicht ganz, völlige Linearität über einen Bereich von 2 Volt zu erzielen. Bei hohen Ionisationsströmen leitete der Widerstand auch bei unserer günstigsten Konstruktion relativ zu wenig ab, d. h. man kam in das Gebiet der Sättigung. Dieser Fehler ließ sich aber auf einfache Weise ausgleichen: Arbeitete man nämlich nicht wie bei dem Krüger-Widerstand in dem Bereich von — 2·5 bis — 4·5 Volt Gittervorspannung (vgl. Charakteristik), sondern im Bereich von — 3 bis — 5 Volt, so hoben sich die Unlinearität der Charakteristik und die des Bronson-Widerstandes gerade auf, und man erhielt eine durchaus hinreichend lineare Abhängigkeit zwischen Ionisation und Anodenstrom. Zur Prüfung der Linearität wurde der Abfall von *RaC*-Präparaten (Halbwertszeit 19·7 Minuten) benutzt. Die Abb. 4 zeigt eine solche Abklingungskurve einmal mit dem Bronson-Widerstand und einmal mit dem Krüger-Widerstand aufgenommen: a) die Originalkurven, b) in logarithmischem Maßstab. Die zittrige Linie der Kurven rührt her von den statistischen Schwankungen beim Zerfall der Emanationsatome in der Ionisationskammer.

Um nun die Aufnahme von EV-Temperaturkurven vollautomatisch durchführen zu können, mußte noch zweierlei erreicht werden: Erstens eine selbständige, möglichst gleichförmige Steigerung der Ofentemperatur und zweitens eine synchrone Registrierung von Temperatur und Emanierkurve. Letzteres wurde leicht dadurch erreicht, daß auf denselben Film, auf dem die EV-Kurve aufgenommen wurde, gleichzeitig ein zweites Spiegelgalvanometer, das vom Thermoelement betrieben wurde, die Temperatur aufzeichnete (vgl. Abb. 5, 7, 8, 9). Aus der Höhe der Temperaturkurve über der anfänglichen Zimmertemperaturlinie ergibt sich nach einmaliger Eichung ohne weiteres die zu jedem Punkt der EV-Kurve gehörige Temperatur. Wenn erwünscht, so konnten mit einer kleinen Lampe noch besondere Temperaturmarken von Hand auf den Film gegeben werden. Aus der Grad- bzw. Krummlinigkeit der Temperaturkurve läßt sich gleichzeitig erkennen, wie gleichmäßig die Temperatursteigerung vor sich gegangen ist. Eine gleichmäßige Temperatursteigerung wurde zunächst dadurch zu erreichen versucht, daß ein Motor einen geeignet gebauten Widerstand langsam aus dem Ofenkreis herausnahm. Dabei mußte allerdings die Motorgeschwindigkeit in einer empirisch festgelegten Weise von Zeit zu Zeit von Hand verringert werden. Wie die Kurven



a



b

Abb. 4. Messung der Abklingung von *RaC* zur Prüfung der Linearität.

a) Aufgenommene Kurven. b) In logarithmischem Maßstab (die Geraden stellen den theoretischen *RaC*-Abfall dar).

(Abb. 7, 8, 9) zeigen, ließ sich hierdurch eine einigermaßen gleichmäßige Temperatursteigerung erzielen. Jedenfalls ist die Gleichmäßigkeit wesentlich besser, als bei allen bisherigen Erhitzungskurven, bei denen der Widerstand nur von Hand reguliert wurde. Wie wichtig bei der Aufnahme von EV-Temperaturkurven eine gleichmäßige Steigerung der Temperatur ist, wurde aber erst mit Hilfe der Registrierung erkannt. In Abb. 5 erkennt man, wie sich jede Unregelmäßigkeit in der Temperatursteigerung in der EV-Kurve wiederspiegelt. Nur das Maximum bei 740° ist reell. (Der erste Teil der Kurve, bis etwa 600°, wurde mit der rund dreifachen Empfindlichkeit gemessen.) Solche

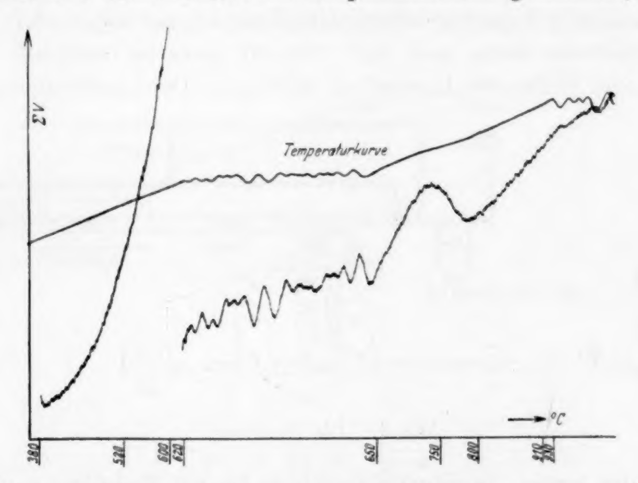


Abb. 5. Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die EV-Kurve.

„Streuungen" der EV-Kurven konnten früher nur durch häufige Wiederholungen von wirklich reproduzierbaren Effekten unterschieden werden, und waren wohl häufig genug den Beobachtern ein Rätsel. Eine völlig gleichmäßige und automatische Temperatursteigerung läßt sich ohne große Schwierigkeiten ebenfalls noch erreichen[1]). Die gesamte Apparatur ist schematisch in Abb. 6 dargestellt. Die Ionisationskammer *I* sitzt, mit Bernstein isoliert, unmittelbar auf dem geerdeten Metallgehäuse *M*, ebenso der Bronson-Widerstand *BW*. In dem Gehäuse ist die Röhre federnd aufgehängt, ferner der Krüger-Widerstand *KW* untergebracht. Die Gitterleitung zwischen Röhre (Gitteranschluß oben), Bronson-Widerstand und Ionisationskammer ist

[1]) Sehr geeignet dafür ist der widerstandsabhängige Temperaturregler von Heraeus, Hanau.

durch Bernstein gut isoliert. Die Anschlüsse der Röhre sind isoliert durchgeführt zu den beiden Kästen *K*, in denen die Widerstände und Potentiometer untergebracht sind. In der Registriervorrichtung *R* wird eine Walze mit dem Film durch das Uhrwerk *U* gedreht. Zum Auswechseln des Films ist der Kasten mit der Walze leicht transportabel. Das Uhrwerk ist für drei verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten gebaut: 1 cm Film in etwa 25 oder 10 oder 1 Minute. *L* sind die Beleuchtungslampen für die beiden Spiegelgalvanometer *G*. Die Einstellzeit des Galvanometers ist bei einem Ausschlag über die ganze Filmbreite (12 cm) etwa 4 Sekunden. Die Lichtwege sind lichtdicht eingebaut, so daß im unverdunkelten Zimmer gearbeitet werden kann. Das Milliamperemeter *mA* (vgl. Abb. 3) gestattet während des Erhitzens, die Meßkurve dauernd zu verfolgen. Der Gasstrom kann ver-

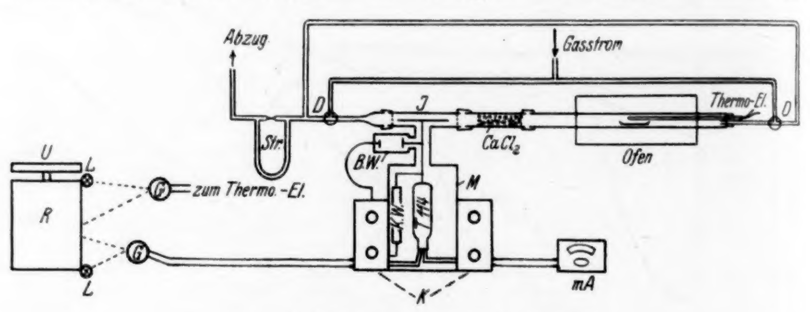


Abb. 6. Die Apparatur.

mittels der beiden Dreiwegehähne *D* in beiden Richtungen über das Präparat geleitet werden. Das hat unter anderem den Vorteil, das die Isolation (natürlicher Abfall) in der Kammer *I* bei einem Gasstrom von links nach rechts unmittelbar vor und nach aufgenommener Kurve, gemessen und registriert werden kann, ohne daß das Präparat entfernt wird. Mit dem Strömungsmesser *Str* wird die Gasgeschwindigkeit konstant gehalten.

Im folgenden sind aus verschiedenen noch nicht abgeschlossenen Arbeiten einige Kurven ausgewählt, um daran die Arbeitsweise der Apparatur zu zeigen. Es sind immer die Originalkurven abgebildet, die auf photographischem Millimeterpapier aufgenommen werden.

In Abb. 7 ist die Erhitzungskurve einer mit Radiothor indizierten, amorphen Kieselsäure[1]) im Stickstoffstrom wiedergegeben. Zunächst

[1]) Für Überlassung des Präparates danke ich Herrn Seelmann-Eggebert bestens.

wird der natürliche Abfall in der Kammer gemessen bei einem Gasstrom von links nach rechts (vgl. Abb. 6). Die Größe dieses „Isolationsstroms“ wird durch den Ausschlag von *O* auf *J* gemessen. Nach Umschalten der beiden Dreiwegehähne gelangt die Emanation in die Kammer, und wir messen die bei Zimmertemperatur abgegebene Emanationsmenge. Aus der Höhe von *J* bis *ZT* wird durch Vergleich mit einem Standardpräparat von bekanntem EV das EV der Substanz bestimmt. Nach Einschalten der Erhitzungsvorrichtung steigt die Temperaturkurve an. Aus ihrer Höhe über dem Zimmertemperaturwert ergibt sich die jeweilige Temperatur. Aus der Form der Temperaturkurve ersieht man, wie gleichmäßig die Temperatursteigerung

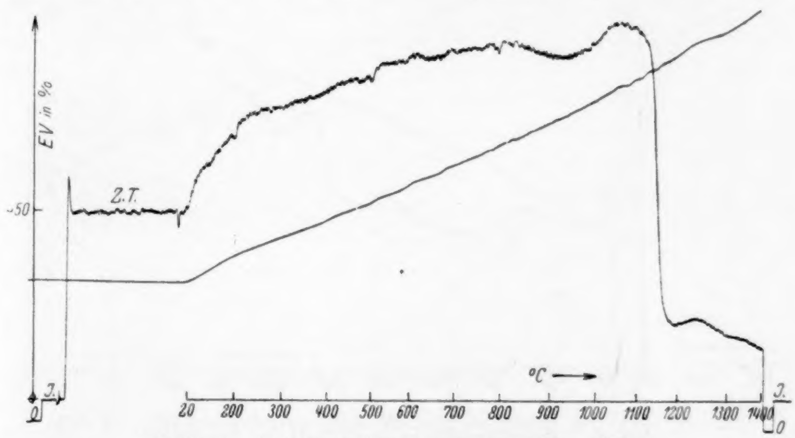


Abb. 7. Erhitzungskurve von amorphem SiO_2.

vor sich gegangen ist. Nach Erreichung von 1400° wird zunächst der Nullpunkt des Instruments kontrolliert (*O*), und danach durch Umschalten des Gasstroms wieder die Isolation gemessen (*J*). Wie man sieht, ist durch den während der Erhitzungszeit in der Kammer gebildeten aktiven Niederschlag der natürliche Abfall etwas größer geworden. Die Verbindungslinie zwischen den beiden Isolationskurven ist also die wahre Abszisse der EV-Kurve. Diese wurde dementsprechend mit den sich aus der Temperaturkurve ergebenden Temperaturen eingezeichnet. Aus der bekannten Filmgeschwindigkeit (genau 1 cm in 8·8 Minuten) ergibt sich die Erhitzungsgeschwindigkeit im Mittel zu 10·6° pro Minute.

Über das Verhalten des SiO_2 beim Erhitzen sei hier nur soviel gesagt: Der starke Anstieg im Anfang zeigt die Abgabe von Wasser

an. Oberhalb 1100° rekristallisiert die Kieselsäure[1]). Der Umwandlungspunkt von α- in β-Quarz (575°) prägt sich auf der Kurve nicht aus.

Abb. 8 zeigt die Erhitzungskurve eines künstlich dargestellten mit Radiothor indizierten Fe_3O_4-Präparates in Sauerstoff. Die Abszisse wurde wieder als Verbindungslinie zwischen die beiden Isolationskurven eingezeichnet. Diese Kurve wurde aufgenommen zwecks Studiums der Oxydationsvorgänge des Fe_3O_4[2]). Hier sei nur gesagt,

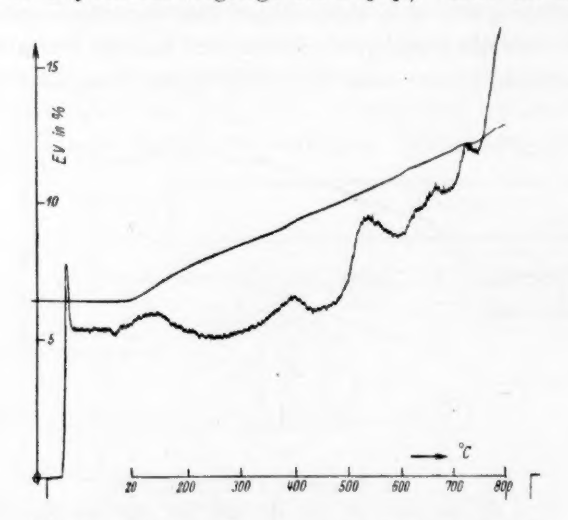


Abb. 8. Erhitzungskurve von Fe_3O_4 in Sauerstoff.

daß die drei Maxima bei 400°, 550° und 670° vielleicht in Zusammenhang zu bringen sind mit einer stufenweisen Oxydation, so wie sie von STARKE[3]) für das Fe_3O_4 vermutet wird, und dem Übergang in das γ-Fe_2O_3. Die Unstetigkeit oberhalb 700° wurde durch unstetige Erhitzung hervorgerufen, wie man an der Temperaturkurve erkennt, hat also keine Bedeutung für das Präparat.

Schließlich ist in Abb. 9 die Erhitzungskurve eines mit Thorium X indizierten Mischkristalls aus 20 Mol-% $BaCO_3$ und 80 Mol-% $CaCO_3$ abgebildet[4]). Hier erkennt man (bei 1150°) eine ungewöhnlich scharfe

[1]) Vgl. dazu H. GÖTTE, Z. physik. Chem. (im Druck). [2]) Zusammen mit Herrn Dr. K. STARKE. [3]) K. STARKE, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 159. [4]) Aus einer Arbeit zusammen mit Herrn K. KALLWEIT.

Spitze. Derartig schnelle Veränderungen des EV wären natürlich mit dem Elektroskop niemals zu fassen. Mit der Registrierapparatur kann dieser Effekt dagegen genauestens reproduziert werden. In solchem Fall wird man durch schnelleren Filmtransport den besonders interessierenden Kurventeil, hier etwa den zwischen 1100° und 1200°, weiter auseinander ziehen und dadurch genauer studieren.

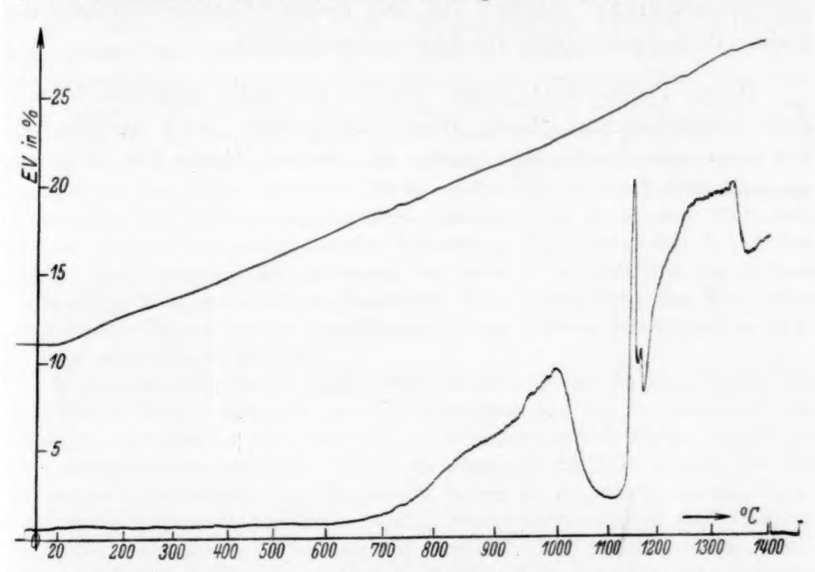


Abb. 9. Erhitzungskurve eines Mischkristalls von *Ba*—*Ca*-Carbonat.

Die Vorzüge der beschriebenen Apparatur gegenüber den bisherigen elektrostatischen Messungen der Ionisation seien noch einmal kurz zusammengefaßt:

1. Es wird kontinuierlich gemessen und dadurch auch bei schnellen EV-Änderungen jede Einzelheit festgehalten.

2. Durch die gleichzeitige Aufzeichnung der Temperatur-Zeitkurve können die Einflüsse ungleichmäßiger Temperatursteigerung auf die EV-Kurve, die, wie sich zeigte, recht erheblich sind, erkannt werden. Auch bei isothermen Messungen ist die Temperaturregistrierung wertvoll.

3. Persönliche Fehlerquellen, die bei den oft stundenlangen, ermüdenden Messungen am Elektroskop beträchtlich werden können, fallen weg.

4. Insbesondere bei abwechselnder Verwendung zweier Öfen können ohne Unterbrechung Reihenversuche durchgeführt werden.

5. Die Vorteile der Registrierung und damit dauernden Festlegung der Kurven liegen auf der Hand.

Alle Mechanikerarbeiten, insbesondere der Bau der schönen Registriervorrichtung, wurden von der Feinmechanikerwerkstatt des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie ausgeführt.

Herrn Professor O. HAHN bin ich für seine dauernde freundliche Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Für wertvolle Ratschläge danke ich bestens Herrn Dr. A. FLAMMERSFELD.

Bücherschau.

Chemie und Technologie der Kunststoffe. Herausgegeben von R. Houwink, Eindhoven. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 625 S. 273 Abb. im Text. 95 Tabellen. Brosch. 40.40 RM., geb. 42.40 RM.

Der Herausgeber vermittelt uns mit vorliegendem Buch in Zusammenarbeit mit einer Reihe von Fachleuten einen Überblick über die wichtigste in jüngster Zeit geleistete Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Kunststoffchemie, sowie über eine Auswertung der Ergebnisse unter technologischen Gesichtspunkten. Das Buch will sowohl den Wissenschaftler und Techniker, insbesondere aber den studentischen Nachwuchs mit der Entwicklung der heute besonders wichtig gewordenen Kunststofffragen näher vertraut machen, um schließlich dem Fachgenossen neue Anregungen auf dem Gebiet zu geben. Bei der Bedeutung, die die Kunststoffe heute in chemischer wie verarbeitungstechnischer Beziehung für die gesamte Wirtschaft besitzen, ist einer zusammenfassenden Behandlung über Gewinnung, Art, Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der neuen Werkstoffe, wie dies in dem vorliegenden Buch geschehen ist, besonderer Wert zuzumessen. Das Buch stellt daher einen wichtigen und zu begrüßenden Beitrag unseres Schrifttums auf dem in Frage stehenden Gebiet dar.

In zwei Kapiteln von W. Kern (Die organische Chemie der Kunststoffe) und G. V. Schulz (Reaktionskinetik der Polymerisations- und der Polykondensationsvorgänge) wird zunächst über chemische sowie physikalisch-chemische Grundlagen der Kunststoffchemie berichtet. Es folgt ein Abschnitt von F. H. Müller über die Physik und Kolloidstruktur der Kunststoffe, in dem die Besonderheiten und Eigenschaften der Kunststoffe aus ihrem Feinbau heraus verständlich gemacht werden. Der Autor unterscheidet hierbei zwischen „kolloid“ (Stoff besitzt typische Eigenschaften kolloider Stoffe) und „kolloidal“ (Stoff liegt in einer Zerteilung zwischen normalen molekularen und mikroskopischen Dimensionen vor) — eine Unterscheidung, die in der Ausdrucksweise nicht besonders glücklich gewählt ist. Der Artikel ist jedoch im übrigen ausgezeichnet. Weitere Kapitel handeln von Herstellung und Verarbeitung einzelner spezieller Kunststoffgruppen, wie Kunststoffe auf Grundlage von Phenolen und ihren Derivaten (H. Stäger), Carbamiden (G. Widmer und K. Frey), Carbonsäuren (J. Rinse), Polymerisaten von Äthylenderivaten (E. Trommsdorff), Cellulose (J. Craik), Casein und anderen Proteinen (E. Haller), synthetischem Kautschuk (E. Konrad) und verschiedenen veredelten Naturprodukten (A. V. Blom). Wichtig sind auch die Kapitel, die sich mit den chemischen, kolloidchemischen, physikalischen und technologischen Methoden der Werkstoffprüfung befassen (P. O. Schupp, Elektrophysik der Kunststoffe; A. V. Blom, Prüfung von Filmen und Folien; W. Zerbrowski, Nichtelektrische Prüfung von formfesten Kunststoffen; P. O. Schupp, Elektrische Prüfung der Kunststoffe). Einige ausgezeichnete Tabellen der wichtigsten physikalischen Daten der Kunststoffe von R. Houwink bilden den Abschluß des Buches.

Es kann erwartet werden, daß das Buch auf Grund der aktuellen Bedeutung der behandelten Fragen schnelle und weite Verbreitung finden wird, um so mehr, als auch die Ausstattung des Buches vorzüglich ist. *Erbring.*

Der Chemie-Ingenieur. Bd. III. Chemische Operationen. 3. Teil. Operationen bei normalem Druck und normaler Temperatur. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940. XII, 332 S. 162 Abb. im Text. Geh. 33.—, geb. 35.—.

Der vorliegende Band ist im wesentlichen Reaktionen bei normalen Drucken und Temperaturen gewidmet, wobei die weitere Unterteilung nach dem Aggregatzustand der Reaktionspartner erfolgt. Im ersten Kapitel behandeln F. Patat und H. H. Saenger Reaktionen im homogenen Medium, und zwar sowohl Reaktionen zwischen Gasen als auch zwischen Flüssigkeiten, übrigens, über den engeren Titel des Abschnittes hinausgehend, auch von Suspensionen und Emulsionen. In beiden Unterabschnitten werden erst die allgemeinen Grundlagen (Mischung, Wärmefragen, kinetische Fragen) besprochen, darauf einzelne technische Prozesse, wobei, dem Plan des Buches entsprechend, die verschiedenen grundsätzlichen Fragen in den Vordergrund treten. Im zweiten Kapitel (H. Verschoor) wird Absorption in gasförmig-flüssigen Systemen, Gaswäsche besprochen. Die physikalisch-chemischen Grundlagen werden in einem recht ausführlichen ersten Teil behandelt, während der zweite sich mit den technischen Gasabsorptionsverfahren befaßt. Umsetzungen in gasförmig-festen Systemen ist der Titel des dritten, von F. Wicke verfaßten Kapitels, welches in chemische Reaktionen gasförmig—fest mit monovariantem Gleichgewicht, Adsorption von Gasen und Dämpfen an porösen Stoffen und Trocknung fester Stoffe durch strömende Gase unterteilt ist. F. J. W. Engelhard hat im vierten Kapitel chemische Operationen bei Anwesenheit von zwei flüssigen Phasen dargestellt. Im Vordergrunde stehen hier die Solventextraktionsverfahren, wobei in zwei Hauptabschnitte unterteilt ist, je nachdem die beiden Lösungsmittel praktisch nicht mischbar oder merklich mischbar sind. Man findet hier die Theorie der Mehrfachextraktion übersichtlich zusammengestellt, die ja weitgehend der der Kolonnendestillation entspricht, natürlich wieder unter gebührender Berücksichtigung der Erfordernisse der Praxis und der technischen Ausführung. Im letzten Kapitel sind von J. Holluta Umsetzungen zwischen festen Stoffen und Flüssigkeiten besprochen, nämlich „Reaktionen ohne Gasentwicklung, insbesondere Extraktionen fester Stoffe“, unterteilt nach den allgemein-theoretischen Grundlagen und der technischen Durchführung, sowie „Sonstige Reaktionen“, wobei unter anderen besprochen sind: Kaustifizierung der Carbonate, doppelte Umsetzung zwischen Salzen in Lösung, Kaltvulkanisation von Kautschuk mit S_2Cl_2, Zersetzung von Metallcarbiden durch Wasser.

Wie die vorangehenden Bände dürfte auch dieser ein Bedürfnis der Praxis erfüllen und weitgehender Benutzung sicher sein. Darüber hinaus kann man auch manche Anregung für Laboratorium und Unterricht daraus entnehmen, weshalb der „Chemie-Ingenieur“ in keiner Institutsbibliothek fehlen sollte. *W. Jost.*

Gerbereichemisches Taschenbuch (VAGDA-Kalender). 4. Aufl. Darmstadt: Vereinigung Akademischer Gerberei-Chemiker 1938. 368 S. 10.— RM.

Mit der Herausgabe des „Gerbereichemischen Taschenbuches“ hat sich die „Vereinigung Akademischer Gerberei-Chemiker Darmstadt“, oder richtiger A. Küntzel und der Mitarbeiterkreis seines Institutes, ein bleibendes Verdienst erworben. Das VAGDA-Taschenbuch ist längst zum unentbehrlichen Rüstzeug jedes technisch oder technisch-wissenschaftlich arbeitenden Laboratoriums auf dem Gerbereigebiet geworden, unentbehrlich nicht zuletzt deshalb, weil die für den

Gerbereichemiker wichtigen Untersuchungs- und Prüfmethoden zum Teil an weit verstreuten Stellen veröffentlicht, und weil die von den maßgebenden internationalen Gerbereichemikerverbänden laufend festgelegten mehr oder weniger „offiziellen“ Methoden in Tagungen, Kommissionsbeschlüssen oder -empfehlungen immer wieder gewissen Änderungen unterliegen, die selbst dem Fachmann mitunter die Übersicht nicht leicht machen. Alle Abschnitte haben weitgehende Überarbeitung und vielfache Ergänzung erfahren, wobei trotzdem eine Vergrößerung des Umfanges des an sich knapp und straff gehaltenenen Werkes vermieden wurde. Besonders zu begrüßen ist unter anderen die unter Mitwirkung von F. Stather erfolgte gründliche Durcharbeitung der Abschnitte über quantitative Gerbstoff- und Lederanalyse und die Zusammenstellung von Angaben über die zulässigen Analysenzahlen verschiedener Leder. Das Werk wird auch in seiner neuen Auflage ein willkommener und unentbehrlicher Helfer jedes Gerbereichemikers sein. *W. Graßmann.*

H. Funk, Die Darstellung der Metalle im Laboratorium. Enkes Bibliothek für Chemie und Technik, herausgegeben von Professor Dr. L. Vanino, Bd. XXV. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. 19 S. 11 Abb. im Text. Geh. 8.— RM., Lwd. 9.80 RM.

Nach einem kurzen Überblick über die allgemeine Methodik gibt Verfasser für fast fünfzig Metalle eine Zusammenstellung der für den Laboratoriumsmaßstab geeignetsten Darstellungsvorschriften. Dabei ist die Literatur bis in die jüngste Zeit berücksichtigt, so daß man in der Lage ist, auch modernste Verfahren wie das von van Arkel-de Boer bzw. die Azidspaltung kennenzulernen. Referent freute sich, eine Reihe Verfahren angeführt zu sehen, deren Zuverlässigkeit ihm durch eigene Prüfung verbürgt ist, und hegt die Auffassung, daß das Buch von allen anorganischen Unterrichtslaboratorien gern für präparative Zwecke benutzt werden wird.

Für eine Neuauflage ist der Hinweis vielleicht nützlich, daß man das Chrom auch im Laboratorium sehr vorteilhaft und sicher durch Elektrolyse erhalten kann nach einer Vorschrift, die Referent Herrn Professor Dr. Grube (Stuttgart) verdankt.

Sehr hübsch sind auch die kurzen Vorblicke mit Angaben über Häufigkeit, Vorkommen, Eigenschaften und Legierungen der jeweiligen Metalle. Ebenso erwähnenswert erscheinen die Kolloidhinweise. *Fr. Hein.*

E. Brennecke, Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse. Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. Böttger, Bd. XLI. Stuttgart: Ferdinand Enke 1939. XII, 234 S. 5 Abb. im Text. Geh. 20.40 RM., geb. 22.— RM.

Ein sehr wertvolles Buch. Gar manchem erscheint der Schwefelwasserstoff und seine analytische Verwendung als etwas Abgeschlossenes, dem neue Seiten nicht mehr abgewonnen werden können. Der vorliegende Band läßt klar erkennen, daß dies durchaus nicht der Fall ist. Viele, zum Teil neueste Versuche haben ergeben, daß dieses altbewährte rückstandsfreie Reagens immer noch zu den saubersten und zuverlässigsten Hilfsmitteln der Analyse gehört, wenn man nur wirklich mit den mannigfaltigen Möglichkeiten gut vertraut ist.

Nach kurzer zeitgemäßer Charakteristik der Reagenzien — außer Schwefelwasserstoff, die Ammonium- und Alkalisulfide — folgt eine sorgfältige Darstellung

der Fällungsbedingungen, Niederschlagsbehandlung, Auflösung und Abtrennung der typischen Sulfildbildner, unter denen wir auch das Rhenium finden. In einem weiteren Kapitel werden die allgemeinen Fällungs- und Trennungsbedingungen behandelt, abschließend folgt der Nachweis und die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes selbst, sowie des Sulfidschwefels. In einem Anhang sind Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeitsprodukte der Metallsulfide angeführt, außerdem finden sich hier Angaben über die Colorimetrie von Sulfiden. Aufs Ganze gesehen liegt hier keine Rezeptsammlung vor, sondern ein Ausschnitt der modernen analytischen Chemie. Denn die früher empirisch erarbeiteten Vorschriften haben durch das eingehende Studium der Störungsmomente — Mitfällung, Adsorption, Verzögerungserscheinungen, Komplexeinflüsse usw. — ihre Begründung und Erklärung erhalten und all diese zahlreichen und wichtigen Arbeiten sind bei der Niederschrift dieser Monographie berücksichtigt worden. *Fr. Hein.*

L. Bergmann, Der Ultraschall. 2. Aufl. Berlin: VDI.-Verlag 1939. 358 S. 225 Abb. im Text. Lwd. 25.— RM.

E. Hiedemann, Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung. Berlin: Verlag de Gruyter 1939. 287 S. 232 Abb. im Text. Lwd. 24.— RM.

Unter „Ultraschall" wird gewöhnlich alles das verstanden, was mit elastischen Wellen von mehr als etwa 15 kHz zu tun hat, also ein recht willkürlich abgegrenzter, ungemein vielfältiger Tatsachenkomplex. Trotzdem besteht ein starkes Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Darstellung, denn der Ultraschall ist im Laufe der letzten 20 Jahre in weitestem Umfang Forschungsgegenstand und -mittel für Zweck- und Grundlagenforschung geworden.

Zwei Darstellungen nicht sehr verschiedenen Umfanges sind 1939 in deutscher Sprache erschienen: Die Neuauflage des Buches von L. Bergmann (die zweite innerhalb von $1^1/_2$ Jahren) und ein neues Buch von E. Hiedemann, dessen Keimzelle ein Bericht in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften 1935" ist.

Das Bergmannsche Buch ist großzügig gegliedert in „Erzeugung, Nachweis und Messung" und „Anwendungen des Ultraschalls". Wichtige Gebiete, wie das der Ultraschallwellen als optische Gitter oder das der Schalldispersion (letzteres ist bekanntlich durchaus nicht auf Ultraschallfrequenzen beschränkt), passen sich dieser Einteilung nicht recht an, wodurch Wiederholungen unvermeidlich werden. Der fernerstehende Leser einzelner Kapitel wird das vielleicht als Vorzug empfinden. Die Darstellung der einzelnen Abschnitte ist mit wenigen Ausnahmen breit und ausführlich, wobei das Wesentliche und Einfache geschickt in den Vordergrund gestellt ist. Gelegentlich wird weit ausgeholt; bei der Erläuterung des piezoelektrischen Effektes wird z. B. die Strukturzelle des Quarzes behandelt; beim „piezoelektrischen Schallgeber" werden nützliche praktische Hinweise für den Aufbau der Oszillatorschaltung gegeben usw. Die Freude des Experimentators an der Schönheit der Erscheinungen, vor allen der selbstentdeckten, verrät sich in der Darstellung ebensosehr wie seine langjährige Lehrerfahrung, die besonders in einigen sehr prägnanten Abbildungen ihren Niederschlag findet.

Hiedemanns Buch ist straffer durchgegliedert und beschränkt sich auf die eng zum Thema gehörigen Fragen, die dann bis in alle Einzelheiten durchdiskutiert

werden. So ist z. B. eine schöne Darstellung der im Original schwer lesbaren HUBBARDschen Arbeiten entstanden und ein interessanter Abschnitt über Schallwellen endlicher Amplitude. Auch der Abschnitt „Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorption" stellt eine geschlossene (in den Grundlagen begreiflicherweise sehr knappe) Darstellung des ziemlich verwickelten Gebietes dar, wie sie bisher noch nicht existierte. Als besonders wertvoll empfindet man die eingehende, wohlgeordnete Behandlung des Kapitels „Ultraschallwellen als optische Gitter", ein Stoff, an dem der Verfasser ja selbst maßgeblich beteiligt ist und der an Hand der zahllosen, oft schwer zugänglichen Originalarbeiten kaum mehr zu überblicken ist. Das Literaturverzeichnis — alphabetisch und sachlich geordnet — umfaßt 1346 Nummern; Druck und Abbildungen sind vorzüglich.

In den Schlußkapiteln beider Bücher, die je fast ein Viertel des Gesamtumfanges ausmachen, werden die chemischen, biologischen, metallkundlichen, nachrichtentechnischen usw. Anwendungen behandelt.

Das BERGMANNsche Buch will „dem an den Fragen des Ultraschalles und seiner Anwendungen Interessierten einen Leitfaden in die Hand geben, der ihm zeigt, was auf diesem Gebiet schon erreicht wurde". Versteht man unter „dem Interessierten" den, der ohne allzu tief in das Gestrüpp mathematischer Ableitungen zu geraten, sich einen Überblick verschaffen will, so erfüllt das Buch seinen Zweck nahezu vollkommen. HIEDEMANN dagegen stellt den Stoff „vom Standpunkt des Physikers" dar und wendet sich an diesen. Keiner, der auf diesem Gebiet mitarbeitet oder sich einarbeiten will, wird das Buch entbehren können.

H. O. Kneser.

D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme. Allgemeine Theorie und Verunreinigung fester Systeme. Sonderausgabe aus Kolloid-Beih. Bd. 50. Herausgegeben von WO. OSTWALD. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1939.

Ein realer Kristall ist aus einzelnen kleinen Blöckchen zusammengesetzt. Die Länge dieser Blöckchen liegt etwa in der Größenordnung von 10^{-4} cm. Sie sind untereinander so verwachsen, daß die kristallographischen Achsen nicht vollkommen parallel, sondern schwach gegeneinander geneigt sind (bei Steinsalz bis 15°). Eine so gekennzeichnete Mosaikstruktur entspricht dem thermodynamisch stabilsten Zustand des Systems. Größe und gegenseitige Neigung der Blöckchen sind von den äußeren Umständen, also auch von der Temperatur abhängig. An den Stabilitätsverhältnissen haben auch die stets vorhandenen Beimengungen fremder Stoffe einen entscheidenden Anteil. Ihre Qualität und Quantität hängen von der Entstehung und Vorgeschichte des Aggregates ab. Diese Fremdbestandteile sind an der Oberfläche der Blöckchen, also an der „inneren Oberfläche" des Kristalles sorbiert. Die Oberfläche der Blöckchen hat einen erheblich geringeren Ordnungsgrad als das Innere. Dieser glasartige Zustand, der namentlich an den Ecken und Kanten ausgeprägt ist, reicht verhältnismäßig tief von der Oberfläche in das Kristallinnere hinein. Auch die Berührung der Oberfläche mit einem Fremdkörper beeinflußt den Kristall über viele Netzebenen hinweg in das Innere hinein. Die Reaktion mit einem anderen festen Stoffe erfolgt so, daß an der Berührungsstelle die glasartigen Oberflächen ineinander fließen, woraus der neu entstehende Körper auskristallisiert.

Dies sind etwa die wesentlichsten Schlußfolgerungen, welche BALAREW in einer großen Zahl vorwiegend analytisch-chemisch gerichteter Arbeiten vornimmt und von denen ein Teil durch umfangreiche Literaturhinweise ergänzt, nunmehr auch in Buchform erscheint. Hier hat ein analytischer Chemiker auf Grund der Erfahrungen auf seinem Gebiete zu Fragen Stellung genommen, die meist die Domäne der Physiker und Physiko-Chemiker sind. In der Theorienbildung nehmen solche Faktoren (wie z. B. die Verunreinigungen) eine beherrschende Stellung ein, die zwar von dem Chemiker fast immer angetroffen, bei der Aufstellung der klassischen physikalischen Vorstellungen aber stets aus der Erscheinung eliminiert werden. Weniger wird man diejenigen Ausführungen bejahen können, bei denen sich der Autor selbst etwa auf das Gebiet der Thermodynamik begibt; es ist schwer, den thermodynamischen Beweis für das Minimum der freien Energie bei einem verhältnismäßig fein dispersen Zustand als erbracht anzusehen, wenn hierzu gar keine thermischen, thermochemischen oder ausreichende statische Daten vorliegen. Auch wird die Monographie den Ergebnissen anderer Autoren nicht immer gerecht. Dem Buche ist eine treffliche Einführung von WO. OSTWALD vorangesetzt; dort heißt es: Keinerlei künftige physikalisch-chemische Theorie des kristallisierten Zustandes wird an diesen Ergebnissen und Schlußfolgerungen vorbeigehen können.

G. F. Hüttig.

Grimsehls Lehrbuch der Physik. Neubearbeitet von Prof. Dr. R. TOMASCHEK. I. Band: Mechanik, Wärmelehre, Akustik. 10. Aufl. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1938. 681 S. 740 Abb. im Text. Geb. 19.80 RM.

Die vorliegende 10. Auflage ist von der seinerzeit stark überarbeiteten 9. Auflage nur wenig verschieden. Einige Änderungen, z. B. in der Darstellung der Oberflächenspannung, des beim Kreisel auftretenden Kräftespieles sowie einige andere Zusätze und Ergänzungen, sollen die Klarheit in der didaktischen Entwicklung der Zusammenhänge steigern. Begrüßen wird der Leser auch die Einfügung einiger neuer Abbildungen besonders auf dem Gebiete der modernen Technik.

Das Buch dürfte wie bisher besonders für den Studenten, aber auch für den Unterricht, eine anregende Quelle für ein geordnetes physikalisches Wissen sein.

W. Lochte-Holtgreven.

Grimsehls Lehrbuch der Physik. Neubearbeitet von Prof. Dr. R. TOMASCHEK. III. Band: Materie und Äther. 9. Aufl. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1939. 458 S. 339 Abb. im Text. Geb. 14.— RM.

Von diesem Bande des „Grimsehl-Tomaschek" ist jetzt etwa jedes Jahr eine neue Auflage nötig geworden. Es gibt wohl keine bessere Empfehlung für das Werk. Das Buch ist wieder bis zum neuesten Stand der Forschung geführt.

M. Czerny.

P. Wessel, Physik. Für Studierende an Technischen Hochschulen und Universitäten. Herausgegeben von V. RIEDERER V. PAAR. 1. Aufl. München: E. Reinhardt 1938. 514 S. 277 Abb. im Text. Geb. 4.90 RM.

Das Buch bringt auf 354 Seiten einen Grundriß der Physik, dann folgt auf 55 Seiten ein Repetitorium und eine Formelsammlung. Daran schließen sich Prü-

fungsfragen und Antworten auf 62 Seiten. Den Schluß bilden 29 Tabellen etwa in der Art des „Kohlrausch“.

Wenn man von einem spezifischen Wert eines Buches reden darf, der sich durch Division seines wahren Wertes durch den Preis ergibt, so darf man das vorliegende Buch als spezifisch wertvoll empfehlen. *M. Czerny.*

Neue Bücher.

Blüchers Auskunftsbuch für die chemische Industrie. 15. Auflage. Bearbeitet von J. Winckelmann. 949 Seiten. (Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1939.) Geb. 30.— RM.

Danckwortt, P. W.: Luminescenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysen-Lampen. Gemeinsam bearbeitet mit J. Eisenbrand. 4. erweiterte Auflage. VIII und 241 Seiten mit 66 Abbildungen im Text und auf 16 Tafeln. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940.) Geh. 10.— RM., geb. 11.20 RM.

Der Chemie-Ingenieur. Herausgegeben von A. Eucken und M. Jakob. Band III: Chemische Operationen. 3. Teil. Operationen bei normalem Druck und normaler Temperatur. XII und 332 Seiten mit 162 Figuren im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939.) Geh. 33.— RM., geb. 35.— RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Auflage.
System-Nr. 68: Platin. Teil A. Lieferung 2. Vorkommen (Abschluß) 26.— RM. Lieferung 3. Darstellung der Platinmetalle 19.— RM. Teil B. Lieferung 2. Physikalische Eigenschaften des Metalls (bis elektrische Eigenschaften) 11.—RM. Lieferung 3. Elektrochemisches Verhalten des Metalls (Überspannungserscheinungen) 14.— RM. Teil C. Lieferung 1. Verbindungen bis Platin und Wismut. 22.— RM. (Berlin: Verlag Chemie 1939.)

Grützner, A. und Apel, G.: Aluminium-Legierungen. Patentsammlung. 1. Ergänzungsband, 3. Teil. Zugleich Anhang zu Aluminium Teil A in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. S. 1490 bis 1877. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H.) Geh. 42.— RM.

Haege, J.: Theoretische Grundlagen der physikalisch-chemischen Meßmethoden. I. Wärmelehre. II. Elektrochemie einschließlich p_H-Messung. Der Chemiewerker. Herausgegeben von C. W. Hartig. I. Band. (Leipzig und Berlin: Dr. Max Gehlen.) Kart. 3.80 RM.

Handbuch der Werkstoffprüfung. Herausgegeben von E. Siebel. II. Band: Die Prüfung der metallischen Werkstoffe. XVI und 744 Seiten mit 880 Abbildungen im Text. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geh. 66.— RM., geb. 69.— RM.

Mika, J.: Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. (Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. Böttger, Band XLII.) XII und 180 Seiten mit 19 Abbildungen und 4 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1939.) Geh. 18.— RM, geb. 19.60 RM.

Neue Wege exakter Naturerkenntnis. Fünf Wiener Vorträge. Vierter Zyklus. 93 Seiten. (Wien: Franz Deuticke 1939.) Geh. 3.60 RM.

RUGE, W.: Die Melodie des Lebens. Ein Bildbuch aus der Zeit der Wende abendländischen Denkens. 54 Seiten mit 40 mikroskopischen Aufnahmen von A. EHRHARDT. (Leipzig: Philipp Reclam jun.) Geb. 6.50 RM.

SCHWARZ, K. E.: Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen. VIII und 95 Seiten mit 52 Abbildungen im Text. (Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1940.) Geh. 9.60 RM.

SCOTT BLAIR, G. W.: Einführung in die technische Fließkunde. Deutsche Ausgabe von H. KAUFFMANN. VIII und 132 Seiten mit 20 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1940.) Geh. 8.— RM., geb. 9.— RM.

SEITH, W.: Diffusion in Metallen. (Platzwechselreaktionen.) Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von W. KÖSTER, Band III. 151 Seiten mit 127 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geh. 18.— RM., geb. 19.50 RM.

SVEDBERG, T. und PEDERSEN, K. O.: Die Ultrazentrifuge. (Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von WO. OSTWALD, Band VII.) XII und 433 Seiten mit 154 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1940.) Geh. 35.— RM., geb. 37.— RM.

VDI, Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure. Beiheft: Verfahrenstechnik. Folge 1939. Nr. 5 und 6. (Berlin: VDI-Verlag.)

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.